

KONZENTRATION DIFFUSER STRAHLUNG

Harald Ries

Liss
München
1905

KONZENTRATION DIFFUSER STRAHLUNG

Dissertation

Fakultät für Physik

Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Harald Ries

aus München

München, 21. Dez. 1984

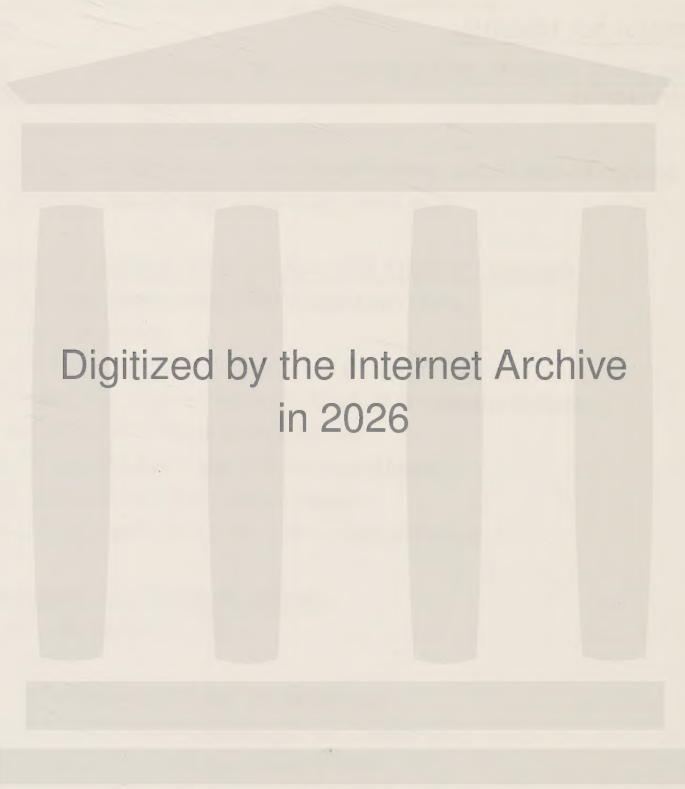
1. Gutachter: Prof. Dr. R. Sizmann

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Wagner

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Mai 1985

Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>ZUSAMMENFASSUNG</u>	1
<u>1. EINLEITUNG</u>	3
1.1. Wozu Konzentration?	3
1.2. Konzentration diffuser Strahlung	4
<u>2. GRUNDBEGRIFFE AUS DER THERMODYNAMIK DER STRALUNG</u>	6
2.1. Die Ausdehnung eines Strahlenbündels	6
2.2. Die spektrale Strahldichte - die Plancksche Gleichung	8
2.3. Die Temperatur der Strahlung	10
2.4. Die spektrale Entropiedichte	14
2.5. Der spektrale Strahlungsdruck	16
2.6. Die Exergie der Strahlung	18
2.7. Das Chemische Potential von Strahlung	23
2.8. Zusammenfassung und Diskussion von Kap.2	30
<u>3. THERMODYNAMISCHE SCHRANKEN DER KONZENTRATION IM GLEICHGEWICHT</u>	32
3.1. Definition der Konzentration	32
3.2. Konzentration ohne Frequenzverschiebung	34
3.3. Konzentration mit Frequenzverschiebung und erhaltenem Gesamtstrahlungsfluß	35
3.4. Konzentration mit Frequenzverschiebung und nichterhaltenem Gesamtstrahlungsfluß	38
3.4.1. Allgemeine Betrachtung	38
3.4.2. Der Fluoreszenzkonzentrator	39
3.5. Irreversibilitäten bewirkt durch einen Nettostrahlungsfluß	42
<u>4. VOLLSTÄNDIGE UND REVERSIBLE ABSORPTION (EMISSION) VON STRALUNG</u>	45
4.1. Die Frage der maximalen Arbeit aus Strahlung	45
4.2. Zeitumkehr und Kirchhoffscher Satz	46
4.3. Ein mechanischer Zirkulator	47



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ZUSAMMENFASSUNG

Die Konzentration von Strahlung im allgemeinen und die von diffuser Strahlung im besonderen verdienen ein großes praktisches und theoretisches Interesse. Dies wird in Kapitel 1 erläutert. Es wird gezeigt, daß aus thermodynamischen Gründen Konzentration von diffuser Strahlung nur um den Preis einer Verschiebung (meist Verringerung) der Photonenenergie möglich ist. Es wird monochromatische Strahlung behandelt. Ein beliebiges Spektrum läßt sich wegen der fehlenden Photon-Photon-Wechselwirkung aus seinen monochromatischen Anteilen zusammensetzen.

Zwei Fälle werden näher untersucht:

- 1) Eine "thermische" Spektralverschiebung, bei der die Gesamtenergie der Strahlung erhalten bleibt.
- 2) Eine Spektralverschiebung durch Lumineszenz, wobei die Zahl der Photonen erhalten bleibt.

Es wird gezeigt (Kap. 3), daß im Fall 1 eine hohe (Größenordnung bis 1000), im zweiten Fall eine sehr hohe (10^9 bis ∞) Konzentration thermodynamisch möglich ist. Quantitativ ist der maximale Konzentrationsfaktor dadurch gegeben, daß im Fall 1 die Temperatur der Strahlung bei der Konzentration unverändert bleibt; im zweiten Fall bleibt das chemische Potential der Photonen, bezogen auf die Temperatur des Lumineszenzfarbstoffes unverändert. Um zu diesen quantitativen Aussagen zu gelangen, werden in Kapitel 2 die wichtigsten thermodynamischen Parameter auf monochromatische Strahlung bezogen und ihre Bedeutung und Anwendbarkeit erläutert.

In Kapitel 4 wird gezeigt, daß reversible Strahlungsabsorption möglich ist, und somit Maschinen denkbar sind, für die die genannten Grenzwerte der Konzentration gelten. Kapitel 7 behandelt das allgemeine Bauprinzip eines Diffuskonzentrators, die technischen Möglichkeiten und die erzielbare Konzentration. Diese liegt weit unter dem theoretischen Maximum aufgrund nicht idealer Eigenschaften vorhandener Materialien. Der bekannte Lumineszenzkonzentrator mit Totalreflexion wird vorgestellt und seine Zugehörigkeit zum allgemeinen Bauprinzip beleuchtet. Die Mög-

lichkeiten dieses Konzentrators sind entscheidend durch die Überlappung zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum des verwendeten Farbstoffs begrenzt. In Kapitel 8 wird von experimentellen Ergebnissen an einem Diffuskonzentrator mit selektiven Spiegeln berichtet. Ein Vorteil dieses Konzentrators ist die geringere Empfindlichkeit auf die erwähnte Überlappung, sein Nachteil besteht darin, daß er auf hohe Reflektivität der verwendeten Spiegel angewiesen ist. Mit diesem Konzentrator wurde ein Konzentrationsfaktor von drei bei einem geometrischen Konzentrationsfaktor von 40 erreicht. Eine Kombination von selektiven Spiegeln und Totalreflexion ist möglich und wurde ebenfalls untersucht. Sie führte zu einer Verbesserung von 30% sowohl des Konzentrationsfaktors als auch des Quantenwirkungsgrades gegenüber einem ansonsten gleichen Konzentrator mit ausschließlich Totalreflexion.

1. EINLEITUNG

Um die Jahrhundertwende beschäftigten sich viele namhafte Physiker, unter ihnen Kirchhoff /1/, Wien /2/, Planck /3-7/, von Laue /8-12/, Jeans /13/, Pringsheim /14/ u.a. mit der Thermodynamik der elektromagnetischen Strahlung und entwickelten schon damals den wesentlichen Teil des heutigen Wissens auf diesem Gebiet. In der darauffolgenden Zeit sind thermodynamische Arbeiten über Strahlungsvorgänge selten, im wesentlichen deshalb, weil die Strahlung eher als Informationsträger denn als Energieträger angesehen wurde. Neuerdings ist die Nutzung solarer Strahlung als Energie-Ressource in der Diskussion. Im Zuge dessen gewinnen thermodynamische Betrachtungen von Strahlungsvorgängen erneut Bedeutung.

1.1. Wozu Konzentration?

Als eine der wichtigsten Hürden für die Nutzung der Sonnenenergie gilt die große "Verdünnung" des solaren Strahlungsangebots, d.h. dessen geringe Flächenleistungsdichte von maximal etwa 1000 W/m^2 . Das zeitliche Mittel beträgt in unseren Breiten sogar nur etwa 100 W/m^2 . Bei anderen technischen Energiekonversionsprozessen sind um einen Faktor 100 bis 1000 höhere Werte üblich. Eine Erhöhung der Flächenleistungsdichte, auch Bestrahlungsstärke genannt, wird insbesondere aus folgenden Gesichtspunkten angestrebt:

1) Will man bei der Konversion solarer Strahlung deren hohe Qualität nicht zu stark degradieren, so bedeutet dies im Fall der photothermischen Konversion, daß man bemüht sein muß, Wärme bei möglichst hoher Temperatur zu erzeugen. Da die meisten Verluste sowohl mit der Temperatur als auch mit der Fläche steigen, benötigt man zum Erreichen hoher Temperaturen eine möglichst hohe Bestrahlungsstärke.

2) Bei photovoltaischer oder photochemischer Konversion hängt in weiten Grenzen der Wirkungsgrad nur wenig von der Bestrahlungsstärke ab. Warum

dem so ist, wird in Kapitel 2.6 verdeutlicht. Auf Grund des hohen flächen-spezifischen Preises für photovoltaische Zellen oder photochemische Konverter, erscheint es in diesem Fall sinnvoll, eine möglichst hohe Leistungsdichte zur Verfügung zu haben.

1.2. Konzentration diffuser Strahlung

Die klassischen Methoden zur Konzentration elektromagnetischer Strahlen, die auf Spiegel und Linsen beruhen, sind gut verstanden /15,16/. Der Legende nach soll schon Archimedes Spiegel benutzt haben, um das Sonnenlicht zu bündeln und so die Kriegsschiffe der Römer in Brand zu setzen, die seine Heimatstadt Syrakus bedrohten. Mit solchen Methoden läßt sich jedoch nur die direkte solare Strahlung konzentrieren. Außerdem müssen Linsen oder Spiegelsysteme der Sonne nachgeführt werden, wobei die Anforderung an die Genauigkeit der Nachführung mit der angestrebten Konzentration steigt. Zudem ist in unseren Breiten ein großer Teil der solaren Einstrahlung durch Streuung z.B. an Wolken diffus und kann daher mit Spiegeln oder Linsen nicht konzentriert werden. Andererseits kann ein System, welches in der Lage ist, diffuse Strahlung zu konzentrieren, ebenso auch direkte Strahlung konzentrieren, ohne aber eine Nachführung zu benötigen. Aus diesen Gründen sollen in dieser Arbeit insbesondere Möglichkeiten zur Konzentration diffuser Strahlung behandelt werden.

Neben den genannten praktischen Gesichtspunkten, die für eine Konzentration diffuser Strahlung sprechen, hat die Möglichkeit der Konzentration speziell diffuser Strahlung auch einige interessante theoretische Aspekte. Einerseits kann eine solche Konzentration betrachtet werden als eine Erhöhung der Photonen-Dichte im Phasenraum. Dadurch werden eine Reihe von Fragen der statistischen Physik aufgeworfen, die verknüpft sind mit dem Satz von Liouville. Andererseits wird durch Konzentration die mit einem photothermischen Absorber erreichbare Temperatur erhöht, auch über die der Strahlungsquelle hinaus. Dies wirft wiederum eine Reihe von Fragen auf, die verknüpft sind mit dem Zweiten Hauptsatz

der Thermodynamik. Auch diesen Fragen soll in der vorliegenden Arbeit nachgegangen werden, um dadurch zu einem besseren Verständnis der Strahlungsprozesse zu gelangen.

2. GRUNDBEGRIFFE AUS DER THERMODYNAMIK DER STRAHLUNG

Üblicherweise wird in Lehrbüchern der Thermodynamik die Strahlung als ideales masseloses Bosegas im Gleichgewicht behandelt /17/. Im Unterschied dazu soll hier im wesentlichen die Rede von monochromatischer Strahlung sein. Da es praktisch keine Photon-Photon-Wechselwirkung gibt, kann man jeden Spektralbereich als vom Rest der Strahlung unabhängiges System betrachten. Die thermodynamischen Parameter kann man daher als von der Photonenergie abhängig betrachten. Monochromatische Strahlung heißt in diesem Zusammenhang Strahlung mit endlicher spektraler Strahldichte innerhalb eines infinitesimalen Bandes um eine gegebene Photonenergie. Der Grund für eine spektrale Behandlung ist der, daß man Strahlung jeder beliebigen spektralen Zusammensetzung aus ihren monochromatischen Anteilen zusammensetzen kann. Wie gezeigt wird, stellt nur die Plancksche Strahlung strenggenommen einen Gleichgewichtszustand dar. Die solare Strahlung hat zwar eine Spektralverteilung, die in guter Näherung der eines Planckschen Spektrums entspricht, die diffuse solare Strahlung hat aber eine spektrale Strahldichte, die sehr viel geringer ist als die dem Gleichgewicht entsprechende. Sie bedarf somit auch einer spektralen Behandlung.

2.1. Die Ausdehnung eines Strahlenbündels

Ein Strahl läßt sich beschreiben durch seinen Schnittpunkt mit einer Referenzebene, die nicht parallel zur Strahlrichtung ist, und die Richtung in bezug auf diese Ebene, die der Strahl in diesem Punkt hat. Unter einem infinitesimalen Strahlenbündel soll nun eine Menge von Strahlen verstanden werden, deren Schnittpunkte mit einer Referenzebene innerhalb eines infinitesimal kleinen Flächenelements $\vec{dA}$ liegen und deren Richtungen innerhalb eines infinitesimalen Raumwinkels $d\Omega$ um eine Ausbreitungsrichtung gegeben durch den Einheitsvektor $\vec{e}_r$ liegen (siehe Abb.2.1)

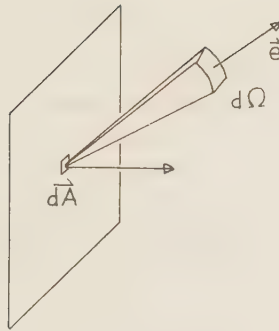


Abb.2.1 Bestimmungsgrößen eines infinitesimalen Strahlenbündels

Für ein solches enges Strahlenbündel definiert man die infinitesimale Ausdehnung als

$$dB = n^2 d\vec{A} \cdot \vec{e}_r d\Omega = dAn^2 \cos\vartheta d\Omega = dAdR \quad (2.1)$$

wobei ϑ der Winkel zwischen Ausbreitungsrichtung und Flächennormalen ist. Der Ausdruck $dR = n^2 \cos\vartheta d\Omega$ wird im folgenden Richtungsbereich genannt. Auch der Name Raumwinkelprojektion wird in der Literatur gelegentlich verwendet. Für endliche Strahlenbündel erhält man die Ausdehnung durch Integration über die Bereiche des Strahlenbündels.

$$B = \iint dAdR \approx A \cdot R \quad (2.2)$$

Um die Ausdehnung auch in einem Medium mit Brechungsindex $n \neq 1$ messen zu können, wird der Faktor n^2 in die Definition des Richtungsbereichs einbezogen, wobei n der Brechungsindex des Mediums ist, in dem $\vec{e}_r$ und $d\Omega$ gemessen werden. Die so definierte Ausdehnung ist das Phasenraumvolumen in dem Raum der Koordinaten, die zur geometrischen Festlegung eines Strahls notwendig sind /15/.

2.2. Die spektrale Strahldichte - die Plancksche Gleichung

Die Ausdehnung eines Strahlenbündels steht in engem Zusammenhang mit der Schwarzkörper- oder Planckschen Strahlung, die ihrerseits thermodynamisch von Bedeutung ist, da sie ein System im thermodynamischen Gleichgewicht darstellt. Ein Planckscher Strahler ist in erster Linie schwarz, d.h. er absorbiert jede Strahlung, die auf ihn trifft. Außerdem strahlt er selbst mit einer spektralen spezifischen Ausstrahlung M_θ , bezogen auf die Photonenergie e , die in jedem Energiebereich mit seiner Temperatur ansteigt. Betrachtet man die Winkelverteilung der Ausstrahlung, so ist ein Planckscher Strahler Lambertscher, d.h. ein Flächenelement strahlt in eine Richtung mit einer Strahlstärke I , die proportional zum Cosinus des Winkels ist, den diese Richtung mit der Flächennormalen einschließt (siehe Abb.2.2)

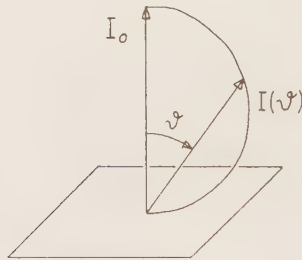


Abb.2.2 Abhängigkeit der Strahlstärke eines Lambertschen Strahlers von der Richtung

Da sich die Strahlstärke mit ϑ in demselben Maß verändert wie der Richtungsbereich, den ein strahlendes Flächenelement aufspannt, ist die spezifische Strahldichte eines Lambertschen Strahlers in jedem Punkt

des Raumes unabhängig von Entfernung und Richtung gleich. Diese konstante Strahldichte erhält man, wenn man die Leistung eines infinitesimalen Strahlenbündels dP teilt durch die Ausdehnung dieses Strahlenbündels, wie sie zuvor beschrieben wurde:

$$L = dP/dB = d^2P/(dAdR) \quad (2.3)$$

Analog gilt für die spektrale Strahldichte, bezogen auf die Photonenergie e

$$L_e = d^2P/(dedB) \quad (2.4)$$

Die Abhängigkeit der spektralen Strahldichte von der Temperatur des Strahlers und der betrachteten Photonenergie wird durch die Plancksche Strahlungsformel [7] beschrieben

$$L_e(T, e) = 2e^3 / (h^3 c^2 (\exp(e/kT) - 1)) \quad (2.5)$$

wobei c =Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, h =Planckkonstante und k =Boltzmannkonstante ist. Die spezifische Ausstrahlung M eines Planckschen Strahlers erhält man durch Integration von (2.5) über das Spektrum und den Richtungsbereich des Halbraums

$$M = \iint L_e d\Omega dR = n^2 \sigma T^4 \quad (2.6)$$

Dieses ist als Stefan-Boltzmann Gesetz bekannt. Die Konstante σ hat den Wert $\sigma = 2\pi^5 k^4 / (15h^3 c^2) = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W/(m}^2 \text{K}^4)$.

Die Energie, die in die Strahldichte eingeht, ist die Innere Energie U im thermodynamischen Sinn. Die Dichte der Inneren Energie wird üblicherweise auf das räumliche Volumen V bezogen. Daher besteht zwischen der spektralen Strahldichte einer Strahlung im Hohlraum und der Inneren Energie der Zusammenhang

$$L_e = (c/(4\pi))(U_e/V) = (c/(4\pi))u_e \quad (2.7)$$

Für hohe Photonenergien $e \gg kT$, bzw. niedrige Strahldichten $L_e \ll e^3/(h^3 c^2)$ kann Gleichung (2.5) durch die Wiensche Strahlungsformel [2] angenähert werden:

$$L_e = 2e^3 / (h^3 c^2 \exp(e/kT)) \quad (2.8)$$

Aus physikalischer Sicht stellt diese Näherung eine Außerachtlassung des Bosecharakters der Strahlung dar.

2.3. Die Temperatur der Strahlung

Da Plancksche Strahlung als im Gleichgewicht mit einem Strahler einer gewissen Temperatur gesehen werden kann, ist es naheliegend, die Strahlung mit derselben Temperatur wie den Strahler zu beschreiben. Physikalisch gesehen wird der Strahlung die Temperatur desjenigen Planckschen Strahlers zugeordnet, der im betrachteten Spektralbereich mit der gleichen spektralen Strahldichte strahlt. Aufgrund der vorher erwähnten Unabhängigkeit der Photonen in den einzelnen Spektralbereichen kann man jedoch noch weiter gehen und jeder beliebigen nicht Planckschen Strahlung eine Temperatur für jede Photonenergie zuordnen. Formal bedeutet dies, die Gleichung (2.5) nach der Temperatur aufzulösen. Man erhält

$$T(e, L_e) = e / (k \ln(2e^3 / (h^3 c^2 L_e) + 1)) \quad (2.9)$$

Für beliebige Strahlung hängt die Temperatur nicht nur von der Photonenergie ab, sondern ist im allgemeinen für jeden Strahl, d.h. für jede Richtung und für jeden Auftreffpunkt auf eine Referenzebene verschieden. Außerdem ist sie für polarisierte Strahlung auch abhängig von der Polarisation. Plancksche Strahlung ist unpolarisiert. Man kann sie sich aber zusammengesetzt denken aus zwei gleich großen vollständig (linear oder zirkular) polarisierten Anteilen. Betrachtet man $L_{e,p}$ als spektrale Strahldichte der Polarisation p dann entfällt der Faktor 2 in Gleichung (2.9). Die Temperatur polarisierter Strahlung ergibt sich dann als

$$T(e, L_{e,p}) = e / (k \ln(e^3 / (h^3 c^2 L_{e,p}) + 1)) \quad (2.10)$$

Diffuse unpolarisierte Strahlung zeichnet sich dadurch aus, daß ihre Temperatur nur von e und L_e abhängt, wie in Gleichung (2.9) ausgedrückt. Auch für die Temperatur kann die Wiensche Gleichung als Näherung für den Fall, daß $2e^3 / (h^3 c^2 L_e) \gg 1$, verwendet werden. Man erhält als Näherung

$$T(e, L_e) = e / (k \ln(2e^3 / (h^3 c^2 L_e))) \quad (2.11)$$

Der hier eingeführte Begriff der Strahlungstemperatur ist nicht mit dem Begriff der Farbtemperatur, wie er z.B. in der Fotografie verwendet wird, zu verwechseln. Die Farbtemperatur in der Fotografie beschreibt nur die spektrale Zusammensetzung der Strahlung, wohingegen die hier eingeführte Strahlungstemperatur auch von der spektralen Strahldichte abhängt. Außerdem wird in der Fotografie das gesamte Spektrum durch eine Farbtemperatur beschrieben, wohingegen die Strahlungstemperatur im allgemeinen eine Funktion der Photonenergie ist. In der Astronomie wird einerseits die Strahlungstemperatur verwendet, wie sie hier eingeführt wurde; sie wird in der englischsprachigen Literatur als "brightness temperature" bezeichnet. Außerdem wird auch eine effektive Temperatur "effective temperature" verwendet, die die Temperatur eines Planckschen Strahlers ist, der die gleiche gesamte spezifische Ausstrahlung besitzt /18/.

Um den Begriff der Temperatur anschaulich zu untermauern, ist in Abb. 2.3 die Temperatur der diffusen solaren Strahlung dargestellt. Der Arbeit von Landsberg und Tonge /19/ folgend wurde dabei die solare Strahlung näherungsweise durch ein Plancksches Spektrum der effektiven Temperatur $T_s = 5762$ K beschrieben. Die spektrale Strahldichte wurde um einen Faktor f verdünnt, so daß die gesamte Bestrahlungsstärke E , d.h. die pro Fläche einfallende Strahlungsleistung (integriert über das Spektrum), die Werte 1000 W/m^2 , 100 W/m^2 bzw. 10 W/m^2 annimmt. L_e wurde also durch folgende analytische Funktion beschrieben:

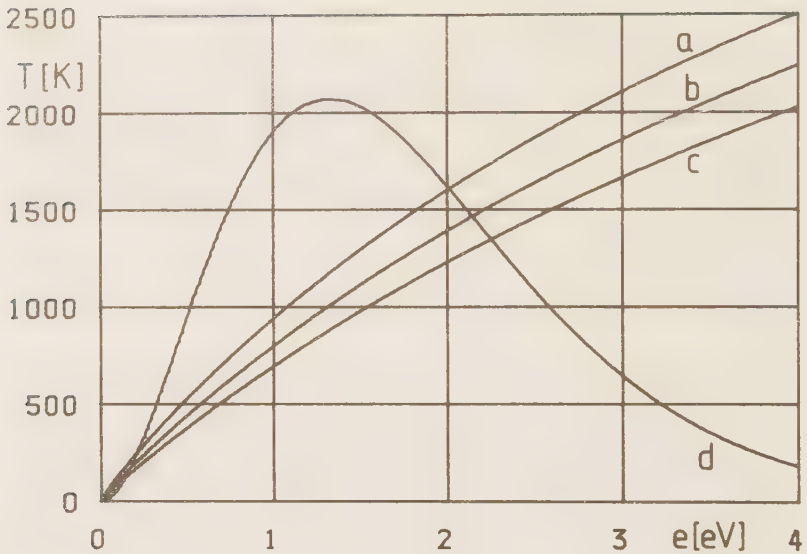


Abb.2.3 Die Temperatur diffuser Solarstrahlung der effektiven Temperatur 5762K in Abhängigkeit von der Photonenenergie für verschiedene Bestrahlungsstärken: 1000 W/m^2 (a), 100 W/m^2 (b) und 10 W/m^2 (c). Kurve (d) zeigt die spektrale Verteilung der solaren Strahlung in willkürlichen Einheiten.

$$L_e = f e^3 / (h^3 c^2 (\exp(e/kT_s) - 1)) \quad (2.12)$$

Der Faktor f wurde über das Stefan-Boltzmann-Gesetz Gl.(2.6) bestimmt: $f = E / \sigma T_s^4$. Wenn E den Wert der Solarkonstante $E = E_0 = 1353 \text{ W/m}^2$ (das ist die extraterrestrisch in Erdnähe gemessene Bestrahlungsstärke auf eine zur Sonnenrichtung senkrechten Ebene) annimmt, dann ergibt sich f aus der Geometrie:

$$f = (R_s / D_s)^2 = 2 \times 10^{-5} \quad (2.13)$$

Hier ist R_s der Radius der Sonnenphotosphäre und D_s der Abstand der Erde zur Sonne. Zur Orientierung ist in Abb.2.3 neben der Temperatur der Strahlung in Abhängigkeit von e , wobei E als Parameter genommen wurde, auch das Spektrum in willkürlichen Einheiten angegeben. Bemerkenswerterweise ist trotz der starken Verdünnung in der Größenordnung 10^{-5} bis 10^{-7} die Temperatur der Strahlung im größten Teil des Spektrums nicht mehr als eine Größenordnung unter der der Sonnenoberfläche. Der Grund hierfür ist der, daß die Temperatur im wesentlichen linear von der Photonenergie, aber nur logarithmisch von der spektralen Strahldichte abhängt.

Der Gradient der Temperatur, wie sie hier definiert wurde, gibt die Richtung des Netto-Strahlungsenergieflusses an. Als ein Anwendungsbeispiel soll die Frage behandelt werden, welche spektrale Abhängigkeit die optimale Absorptivität eines selektiven Absorbers hat für gegebene spektrale Bestrahlungsstärke $E_e(e)$ und gegebene Absorbertemperatur T_A . Dazu berechnet man die Strahlungstemperatur T_r , wobei für einen Lambertschen Kollektor angenommen wird, daß die Strahlung über den gesamten Richtungsbereich des Halbraums ($n^2\pi$) gleichverteilt ist. Vergewärtigt man sich nun, daß die Differenz zwischen Strahlungstemperatur T_r und Absorbertemperatur T_A die Richtung des Netto-Energieflusses angibt, dann ist unmittelbar klar, daß die optimale Absorptivität $\alpha(e)$ und Emissivität $\varepsilon(e)$ gegeben sind durch

$$\alpha(e) = \varepsilon(e) = \begin{cases} 0 & \text{für } T_r(e) < T_A \\ 1 & \text{für } T_r(e) > T_A \end{cases} \quad (2.14)$$

Dieses Ergebnis wird im folgenden benutzt: Die Selektivität wird nicht durch eine beliebige Absorptivität als Faktor im Integral über ein Spektrum beschrieben, sondern einfacher als Grenzen der Integration, d.h. es wird immer eine Absorptivität angenommen, deren Wert entweder Null oder Eins ist.

2.4. Die spektrale Entropiedichte

Die im vorigen Abschnitt definierte Temperatur der Strahlung ist, da sie sich auf ein thermisches Gleichgewicht bezieht, auch thermodynamisch korrekt in dem Sinn, daß sie die Änderung der von der Strahlung transportierten Energie mit der zugehörigen Änderung der Entropie bei konstantem Volumen V verknüpft.

$$T(e) = (dL_e / djS_e)_V \quad (2.15)$$

Hier bezeichnet jS_e die spektrale Entropiestromdichte, die analog zur Strahldichte L_e auf die Ausdehnung der Strahlung B bezogen ist (siehe Kap 1.1). Daraus läßt sich die spektrale Entropiestromdichte eines Strahlenbündels, welches durch die spektrale Strahldichte L_e charakterisiert ist, durch Integration berechnen.

$$jS_e = \int_0^{\infty} 1/T(e, L_e) dL_e \quad (2.16)$$

Man erhält

$$jS_e = 2ke^2 / (h^3 c^2) (\ln(1+x) + x \ln(1+1/x)) \quad (2.17)$$

wobei x für den Exponentialteil der Planckschen Gleichung (2.5) steht. Alternativ kann x auch durch L_e ausgedrückt werden, je nachdem, ob die Temperatur oder die Strahldichte gegeben ist /20/

$$x = (\exp(e/kT) - 1)^{-1} = h^3 c^2 L_e / (2e^3) \quad (2.18)$$

Die Entropie pro Photon $s = jS_e / L_e$ ergibt sich daraus

$$s = k (\ln(1+x) / x + \ln(1+1/x)) \quad (2.19)$$

In Abb.2.4 ist s/k als Funktion von x dargestellt. Für verdünnte Plancksche Strahlung gegebener Photonenergie ist x proportional der Verdünnung. Abb.2.5 zeigt s/k in Abhängigkeit von e/kT . Schon Planck

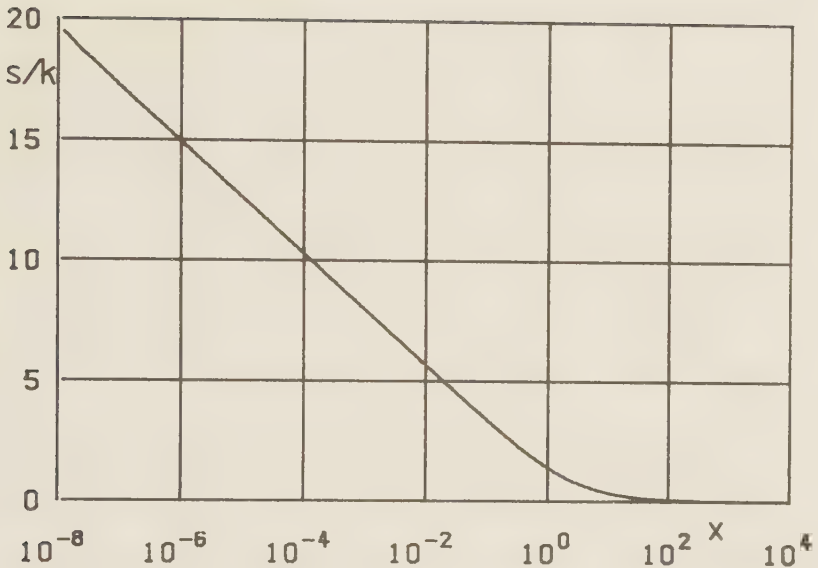


Abb.2.4 Entropie pro Photon s/k für verdünnte Plancksche Strahlung in Abhängigkeit von x

/7/ hat 1901 nicht nur das Spektrum der Schwarzkörperstrahlung, sondern auch die Temperatur der Strahlung, wie sie in Gleichung (2.9) dargestellt ist, sowie die spektrale Entropiestromdichte Gl. (2.17) korrekt berechnet. Allerdings war der historische Weg ein anderer. Erst wurde die Entropie aus der Anzahl der Freiheitsgrade der Hohlraumstrahlung berechnet, dann daraus die Temperatur und schließlich die spektrale Dichte der Hohlraumstrahlung. Diese Einzelheiten sind aus zwei Gründen erwähnenswert:

- 1) Die Temperatur und die Entropie der Strahlung sind wenig bekannt und es werden durchweg neuere Autoren dafür zitiert /21,22/.
- 2) Es wurde auf der Grundlage der Planckschen Strahlungsformel der Ausdruck für die Entropie der Strahlung angezweifelt /23/. Darauf wird

im Kapitel 4.4 näher eingegangen.

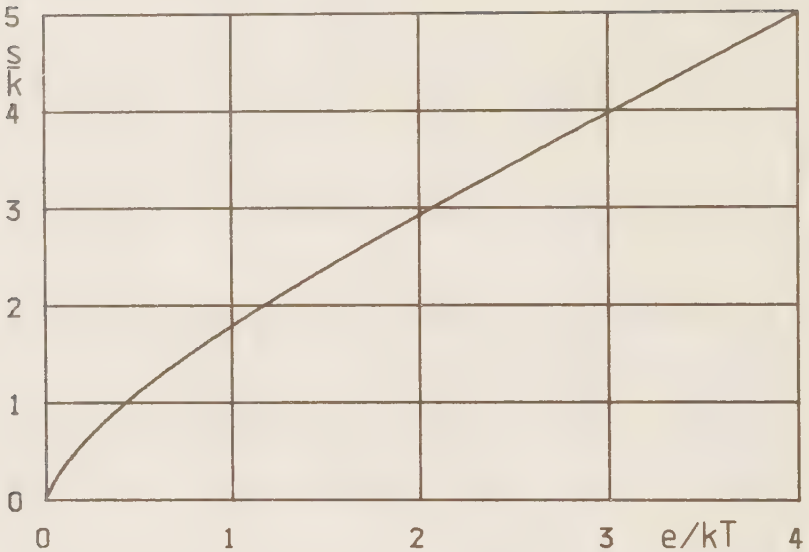


Abb.2.5 Entropie pro Photon s/k für Strahlung in Abhängigkeit vom Verhältnis $e/(kT)$ (k =Boltzmannkonstante, e =Photonenergie, T =Strahlungstemperatur)

2.5. Der spektrale Strahlungsdruck

Photonen der Energie e besitzen einen Impuls e/c . Deshalb wirkt Strahlung auf die Fläche, auf die sie auftrifft, mit einem Druck, der sich aus der Änderungsrate des Impulses berechnet. Die beiden Grenzfälle sind:

- 1) die Strahlung wird spiegelnd reflektiert,
- 2) die Strahlung wird vollständig absorbiert, ohne daß die Fläche selbst strahlt.

Sie unterscheiden sich insofern, als im Fall 1) der gemessene Strah-

lungsdruck doppelt so hoch ist wie im Fall 2). Im folgenden interessiert der Fall 1), in dem die Strahlung durch die Wand nicht irreversibel "verändert" wird. Die Situation, in der die Strahlung zwar an der Wand absorbiert wird, die Wand selbst jedoch Strahlung gleicher Art (nach Richtung, Strahldichte, etc.) aussendet, ist dem Fall 1) äquivalent. Außerdem soll die Diskussion auf diffuse Strahlung beschränkt werden, da sonst der Druck nicht durch eine skalare Größe beschreibbar ist. Der an einer solchen Wand gemessene Druck soll im folgenden Strahlungsdruck genannt werden. Man betrachte zuerst Plancksche Strahlung als Hohlraumstrahlung im thermischen Gleichgewicht mit der Wand. Für solche Strahlung gilt /17/

$$p = \frac{1}{3} U/V = \frac{1}{3} u \quad (2.20)$$

wobei $U/V = u$ die Dichte der Inneren Energie U , der im Volumen V befindlichen Planckschen Strahlung ist. Mit Hilfe von Gl.(2.7) und Gl. (2.20) kann damit der Gesamtdruck diffuser Strahlung in Verbindung gebracht werden mit der gesamten Strahldichte

$$p = (4\pi/(3c)) L \quad (2.21)$$

Der Impuls von Photonen ist ihrer Energie proportional, so daß diese Gleichung nicht nur für Plancksche Strahlung gilt, sondern für jede Spektralverteilung. Insbesondere kann man einen spektralen Druck der Strahlung definieren

$$p_e(e) = 4\pi/(3c) \cdot L_e(e) = \frac{1}{3} du/de \quad (2.22)$$

Die physikalische Berechtigung zu diesem Schritt liefert neben der fehlenden Photon-Photon-Wechselwirkung die mögliche Existenz von selektiven Spiegeln, die Photonen bestimmter Energie reflektieren, Photonen anderer Energie jedoch unverändert durchlassen. Betrachte einen solchen Spiegel, der nur Strahlung der Photonenergie zwischen e und $e+de$ reflektiert. Eine gegebene Strahlung, beschrieben durch $L_e(e)$ möge darauf einen Druck p ausüben. Der spektrale Partialdruck p_e kann also

gemessen werden als

$$p_e = dp/de \quad (2.23)$$

Betrachtet man Gleichung (2.21), so ist klar, daß p_e keinen neuen Freiheitsgrad der Strahlung darstellt, da p_e vollständig durch L_e bestimmt ist. Trotzdem ist p_e ein nützlicher Begriff, erstens, weil auch eine Differenz in p_e als bestimmend für den Netto-Strahlungsfluß gesehen werden kann, zweitens weil p_e benötigt wird, um die adiabatische Expansionsarbeit zu berechnen (siehe Kap.4.4).

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß in gewissem Sinn ein spektral selektiver Spiegel die Strahlung nicht irreversibel verändert. Es ist jederzeit möglich, Strahlung verschiedener Spektralbereiche zu überlagern, nicht jedoch verschiedene Bündel desselben Spektralbereichs. Insofern ist die Trennung der Strahlung in disjunkte Spektralbereiche reversibel. Der Strahlengang durch einen selektiven Spiegel ist umkehrbar, ebenso der durch ein Prisma. Die Entropie der Strahlung setzt sich additiv aus der Entropie der verschiedenen Spektralbereiche zusammen. Dies ist auch die Rechtfertigung für Gleichung (2.17). Im Gegensatz dazu ist die Trennung eines Strahlenbündels in zwei Bündel gleicher Frequenz -etwa durch einen halbdurchlässigen Spiegel- ein irreversibler Prozess /3,4/. Der Strahlengang durch einen halbdurchlässigen Spiegel ist i.a. nicht umkehrbar, da die Entropie der Strahlung nicht linear von L abhängt. Streng genommen stellt die Reversibilität der spektralen Aufteilung der Strahlung eine weitere nachträgliche Rechtfertigung für die spektrale Behandlung der Strahlung dar, wie sie hier versucht wird, die außer dem Fehlen der Photon-Photon-Wechselwirkung noch nötig war.

2.6. Exergie der Strahlung

Allgemein wird Exergie definiert als die maximale Nettoarbeit, die aus einem bestehendem Unterschied (in den intensiven Parametern) zwischen zwei Systemen in einem reversiblen Prozess gewonnen werden kann. Meist

wird eines der Systeme als unendlich groß, d.h. als Reservoir angenommen und Umgebung genannt. Die Exergie läßt sich nicht einem homogenen, isolierten System zuordnen, sondern das System muß in seiner Einbettung in eine gewisse Umgebung gesehen werden. Man beachte in diesem Zusammenhang auch die Dualität zwischen Bild und Hintergrund, wie sie in vielen Werken des Grafikers M. C. Escher zum Ausdruck kommt /24/.

Die berühmte Argumentation von Carnot im Zusammenhang mit der maximalen Arbeit, die aus der Wärme zweier Wärmereservoirs unterschiedlicher Temperatur gewonnen werden kann /25/, läßt sich auch auf ein beliebiges System anwenden, welches mit seiner Umgebung nicht im Gleichgewicht steht. Es folgt dann aus der allgemeinen Voraussetzung, daß es kein Perpetuum mobile zweiter Art gibt, d.h. daß es nicht möglich ist, aus einer Umgebung im Gleichgewicht Arbeit zu entnehmen:

- 1) Jeder Prozeß, der auf reversible Art ein System ins Gleichgewicht mit der Umgebung bringt, liefert dieselbe Nettoarbeit.
- 2) Jeder irreversible Prozeß liefert notwendigerweise eine geringere Nettoarbeit.

Man betrachte ein homogenes System, welches durch die Temperatur T , den Druck p , das Volumen V , die Innere Energie U und die Entropie S charakterisiert sei. Im Gleichgewicht mit der Umgebung seien die entsprechenden Parameter T_u , p_u , V_o , U_o bzw. S_o (siehe Abb. 2.6). Im Zuge der Überführung ins Gleichgewicht müssen außer der Änderung der Inneren Energie $U-U_o$ und der dabei gewonnenen Nettoarbeit W noch folgende Energieposten berücksichtigt werden:

- 1) Durch die Volumenänderung wird von der Umgebung die Druckvolumenarbeit $W_u=(V-V_o)p_u$ geleistet.
- 2) Die Entropiedifferenz muß mit der Umgebung ausgetauscht werden. Damit ist im reversiblen Fall eine an die Umgebung abgegebene Wärmemenge $Q_u=(S-S_o)T_u$ verbunden.

Die netto gewonnene Arbeit oder Exergie W ergibt sich damit aus dem Ersten Hauptsatz:

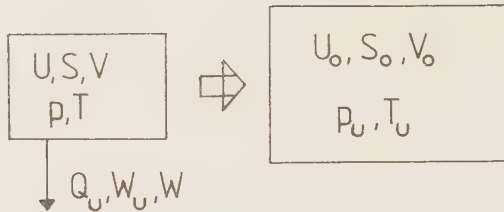


Abb.2.6 Reversible Überführung eines homogenen Systems in einen Gleichgewichtszustand mit der Umgebung.

$$W = U - U_o - T_u(S - S_o) + p_u(V - V_o) \quad (2.24)$$

Der Exergieanteil bezogen auf die Innere Energie U ist

$$n = W/U = 1 - U_o/U - T_u(S - S_o)/U + p_u(V - V_o)/U \quad (2.25)$$

Für Systeme, die aus einem homogenen Gemisch aus mehreren Komponenten bestehen, muß der Partialdruck jeder Komponente separat berücksichtigt werden.

Für Strahlung betrachtet man statt dem Volumen V lieber die Ausdehnung eines Strahlenbündels B (siehe Kap. 2.1). Der Exergieanteil von Strahlung berechnet sich in diesem Sinne

$$\eta = 1 - L_o/L - T_u(jS - jS_o)/L + 1/3(1 - B_o/B) \quad (2.26)$$

Bei einem reversiblen Prozess darf sich die Ausdehnung des Strahlenbündels nicht verändern. Dies wird in Kap. 3.2 gezeigt. Deshalb verschwindet der letzte Term in Gl.(2.26) und der Exergieanteil von Strahlung

ist

$$\eta = 1 - L_0 / (L - T_u(jS - jS_0)) / L \quad (2.27)$$

Für Plancksche Strahlung der Temperatur T lassen sich L und S angeben. Der Exergieanteil bezogen auf die Umgebungstemperatur T_u ist

$$\eta = 1 - (4/3)(T_u/T) + (1/3)(T_u/T)^4 \quad (2.28)$$

Gleichung (2.28) wurde von Landsberg hergeleitet /26/. Andere Arbeiten, die die Frage der Strahlungsexergie behandeln, sind /27-29/. Abb.2.7 zeigt den Exergieanteil Planckscher Strahlung in Abhängigkeit vom Verhältnis T/T_u . In Abb.2.8 ist der Exergiegehalt von verdünnter

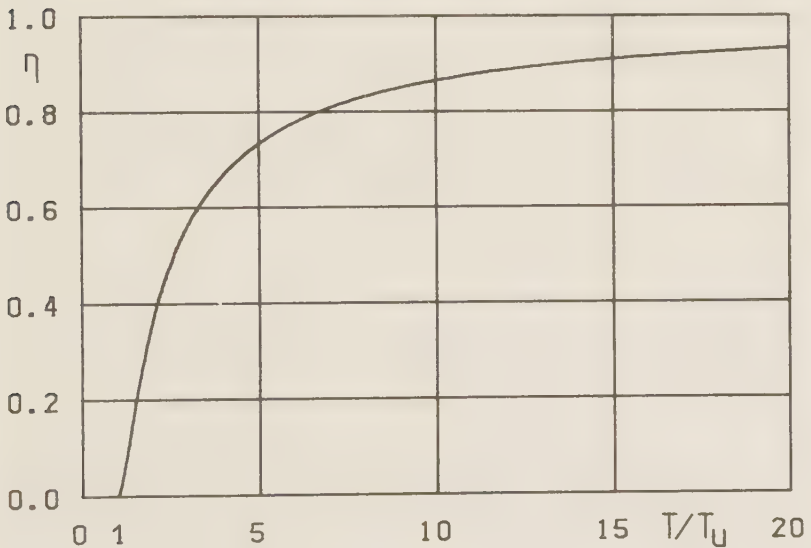


Abb.2.7 Exergieanteil η unverdünnter Planckscher Strahlung in Abhängigkeit vom Verhältnis T/T_u

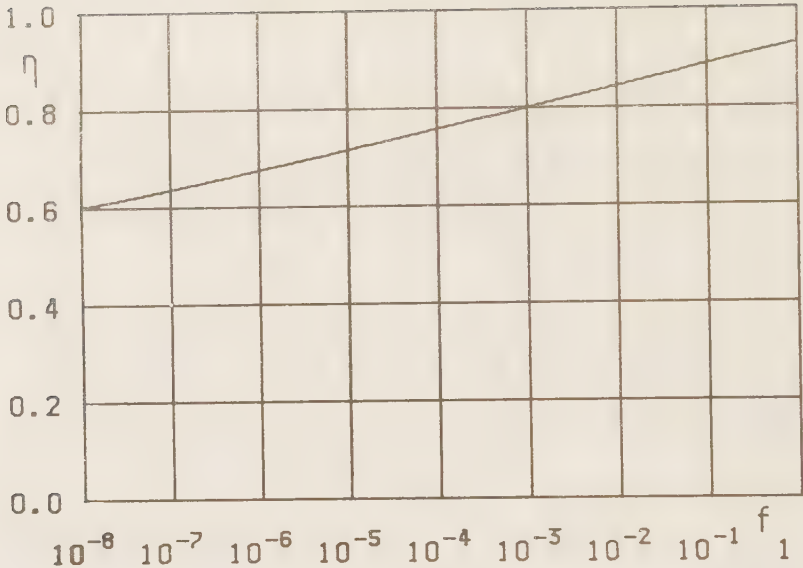


Abb.2.8 Exergieanteil verdünnter Planckscher Strahlung der Temperatur $T=5672\text{K}$ in Abhängigkeit vom Verdünnungsfaktor f bezogen auf die Umgebungstemperatur $T_u=300\text{K}$

Planckscher Strahlung dargestellt. Bemerkenswerterweise fällt der Exergieanteil nur um etwa 4% ab, bei einer Verringerung der Strahldichte auf 1/10 ihres Wertes. Es sind in der Tat Prozesse denkbar, in denen sich reversibel Strahlung in Umgebungsstrahlung umwandeln läßt. Dies wird in Kapitel 4 gezeigt. Hier soll nur festgehalten werden, daß reversible Strahlungskonversionsprozesse, die Strahlung, ohne Arbeit zu liefern, in andere Strahlung umwandeln, die Exergie der Strahlung nicht verändern. Dies gilt für einen idealen Konzentrador, der in Kap. 5 näher untersucht wird.

2.7. Das Chemische Potential von Strahlung

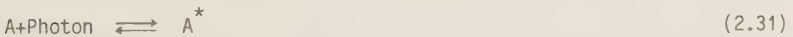
Üblicherweise steht in Lehrbüchern über das Chemische Potential von Photonen, daß es Null sei /17/. Dabei wird Plancksche Strahlung angenommen und in etwa folgende Begründung gegeben: Eine gewisse Wechselwirkung mit Materie, z.B. der Wand, ist nötig zur Erreichung des Gleichgewichts. Dabei wird Strahlung absorbiert und auch emittiert. Die Anzahl der Photonen N_p ist also nicht fest vorgegeben, sondern muß durch die Bedingung des Gleichgewichts festgelegt werden. Im Gleichgewicht bei fester Temperatur und festem Volumen muß die Freie Energie F maximal sein

$$(dF/dN_p)_{T,V}=0 \quad (2.30)$$

Da aber das Chemische Potential μ gerade die Änderung der Freien Energie nach der Teilchenzahl ist, ist Gl.(2.30) gleichbedeutend mit $\mu=0$ für Photonen. Wie auch Würfel bemerkt /23/, ist diese Argumentation aus folgenden Gründen nicht unbedingt stichhaltig.

Erstens soll auch monochromatische Strahlung bzw. Strahlung beliebiger spektraler Zusammensetzung thermodynamisch behandelt werden können, d.h. Strahlung in Abwesenheit von Wechselwirkung mit Materie.

Zweitens gibt es eine Klasse von Absorptions-Emissionsprozessen, nämlich Lumineszenz, bei der die Wechselwirkung zwischen Photonen und Materie auf Prozesse der Art



beschränkt ist, wobei A und A^* Teilchen (z.B. Elektronen in bestimmten Energiebändern oder Moleküle) darstellen. Die Anzahl von Photonen ist in diesem Fall nicht völlig frei, sondern mit der Anzahl der Teilchen der Sorte A bzw. A^* (N_A bzw. N_{A^*}) verknüpft

$$dN_p = dN_A = -dN_{A^*} \quad (2.32)$$

Die Bedingung des Gleichgewichts (Gl. 2.30) lautet nun analog zum Fall des chemischen Gleichgewichts

$$u_P = u_A^* - u_A \quad (2.33)$$

Es ist bekannt, daß Strahlung das Gleichgewicht photochemischer Reaktionen verschiebt. Nach Gl.(2.33) sollte deshalb den Photonen ein von Null verschiedenes Chemisches Potential zugeordnet werden. Man hätte dadurch auch ein leistungsfähiges Instrument, um photochemische Prozesse in diesem Sinne zu beschreiben. Um quantitativ das Chemische Potential zu berechnen, welches einer gegebenen Strahlung zuzuordnen ist, soll zuerst am Beispiel der Elektrolumineszenz die spektrale Verteilung von Photonen untersucht werden, die einem Gleichgewicht bezüglich Prozessen der Art 2.31 entspricht. In Anlehnung an die klassische Arbeit von Shockley und Queisser /30/ über den photovoltaischen Effekt wird eine ideale Photozelle durch folgende Eigenschaften definiert:

- 1) Jedes auftreffende Photon, dessen Energie die Bandlücke e_g übersteigt, wird absorbiert und erzeugt ein Elektron-Loch-Paar.
- 2) Elektronen und Löcher thermalisieren sofort, d.h. ihre Energieverteilung im Leitungsband bzw. im Valenzband wird nur durch die Gittertemperatur des Halbleitermaterials bestimmt, die gleich der Umgebungstemperatur T_u sei.
- 3) Als Rekombination der Elektron-Loch-Paare ist nur die Photorekombination möglich.

Diese Definition beschreibt gleichermaßen die ideale Photozelle wie die ideale Lumineszenzdiode.

Es zeigt sich, daß das Spektrum der Lumineszenzstrahlung nicht durch die Plancksche Gleichung beschrieben werden kann. Berechnet man die Temperatur der Strahlung nach Gleichung (2.9), dann erhält man (abhängig von der Photonenergie) im allgemeinen sehr hohe Temperaturen, die nicht mit der Temperatur des emittierenden Systems in Verbindung gebracht werden können. Betrachtet man den Abfall der spektralen Strahldichte zu hohen Energien, so zeigte sich, daß dieser von der Umgebungstemperatur in etwa über einen Boltzmannfaktor $\exp(-e/kT_u)$ abhängt.

Aufgrund dieser Tatsachen wurde vermutet, daß Lumineszenzstrahlung ein von Null verschiedenes Chemisches Potential hat /23,31/. In der Tat wurde gezeigt /32/, daß das Spektrum einer idealen Lumineszenzdiode mit einer Bandlücke e_g bei einer angelegten Spannung U , oberhalb von e_g beschrieben wird durch

$$L_e(e, U, T_U) = 2e^3 / (h^3 c^2 (\exp((e - qU) / kT_U) - 1)) \quad (2.34)$$

Dieses Ergebnis kann auf einfache Art durch folgende Überlegung gewonnen werden. Man stelle sich die Lumineszenzdiode im Gleichgewicht mit der Strahlung vor, z.B. indem sie in einem verspiegelten Hohlraum strahlen möge. Dabei sei $U < e_g / q$ die angelegte Spannung (q ist die Elementarladung). Im Gleichgewicht ist die Zahl der Photonen im Hohlraum konstant und ergo der Strom durch die Zelle gleich Null, d.h. zwischen der Strahlung, der Lumineszenzdiode und der Spannung U besteht der Zusammenhang, daß U gerade die Leerlaufspannung der Diode bei der im Hohlraum befindlichen Strahlung ist. Nun kann man diese Strahlung auch mit Hilfe der Temperatur in einer "Planck"-Form schreiben als

$$L_e = 2e^3 / (h^3 c^2 (\exp(e / kT(e)) - 1)) \quad (2.35)$$

wobei $T(e)$ nun die Temperatur des Strahlungsanteils mit der Photonenergie e beschreibt. Eine völlig äquivalente Situation ergibt sich, wenn die ideale Zelle stattdessen im Strahlungsgleichgewicht mit einer Verteilung von Planckschen Strahlern verschiedener Temperatur T steht, aus deren Strahlung mittels selektiver Filter-Spiegel jeweils eine spektrale Strahldichte L_e mit der Photonenergie e herausgesondert wird. Um die Temperatur $T(e)$, die offenbar zur Beschreibung des Spektrums ausreicht, zu bestimmen, betrachte man nun als infinitesimale Abweichung vom Gleichgewicht den Fluß eines Elektron-Lochpaares durch die Zelle. Dieses entsteht aus der Absorption eines beliebigen Photons (z.B. der Energie e) aus der Strahlung oder alternativ durch Konversion einer Wärmemenge $dQ = e$ auf dem Temperaturniveau $T(e)$ in eine elektrische Arbeit $dW = qU$. Die restliche Energie wird im Zuge der Thermalisierung als Wärme bei Umgebungstemperatur T_U abgegeben. Als infinitesimale

Abweichung muß dieser Vorgang reversibel sein, d.h. der Wirkungsgrad muß dem Carnot-Wirkungsgrad entsprechen

$$qU = e(1 - T_U/T(e)) \quad (2.36)$$

Daraus läßt sich nun für gegebene Spannung U die Temperatur der Strahlung in Abhängigkeit von e bestimmen.

$$T(e) = T_U e / (e - qU) \quad (2.37)$$

Eingesetzt in Gl.(2.35) ergibt sich damit das Lumineszenzspektrum, wie es in Gl.(2.34) angegeben ist. Da für ein System von Teilchen mit Tem-

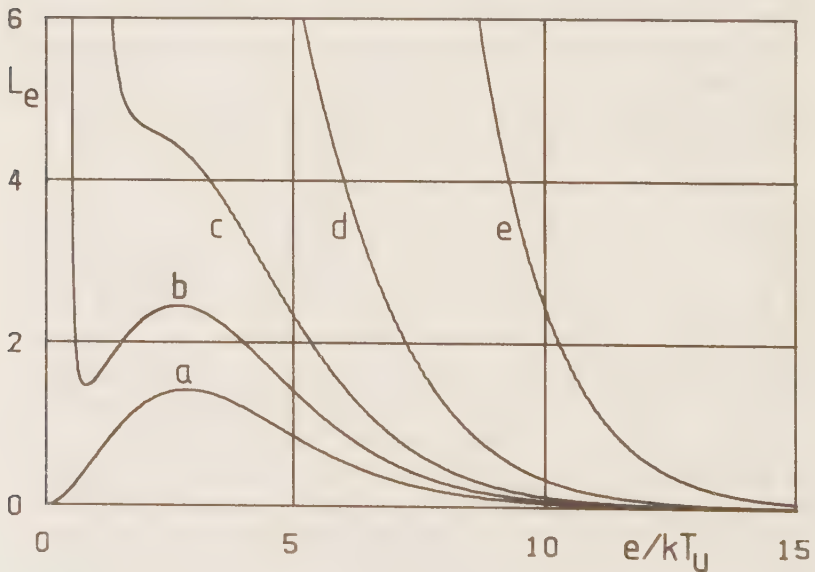


Abb.2.9 Spektralverteilung von Lumineszenzstrahlung mit einem Chemischen Potential, dargestellt durch die Funktion $x^3/(\exp(x-y)-1)$ mit $x=e/(kT_U)$ und $y=\mu_p/(kT_U)$ in Abhängigkeit von x mit y als Parameter. $y=0$ (a), 0.5 (b), 1 (c), 2 (d), 4 (e).

peratur T_u das Chemische Potential die Arbeit darstellt, die gewonnen werden kann (aufgewendet werden muß) bei Erhöhung (Verringerung) der Teilchenzahl um Eins, kann die Lumineszenzstrahlung als System von Photonen mit Chemischem Potential $\mu_p = qU$ bei der Temperatur $T = T_u$ angesehen werden. Das Plancksche Spektrum (Gl. 2.8) ist ein Sonderfall von Gl.(2.34) mit $\mu_p = 0$. In Abb.2.9 ist die Spektralverteilung von Lumineszenzstrahlung nach Gl.(2.34) in Abhängigkeit vom Verhältnis $e/(kT_u)$ dargestellt. Der Parameter ist das Verhältnis $\mu_p/(kT_u)$. Das Lumineszenzspektrum ist nach Gl.(2.34) durch ein festes Chemisches Potential $\mu = qU$ und eine feste Temperatur T_u gekennzeichnet. Für ein beliebiges Spektrum gilt dies im allgemeinen nicht. Auch monochromatischer Strahlung läßt sich nicht eindeutig eine Temperatur und ein Chemisches Potential zuordnen. Gl.(2.34) läßt sich nur dann eindeutig nach T oder μ auflösen, wenn jeweils der andere Parameter vorgegeben wird. Die Temperatur der Strahlung, wie sie in Kap. 2.3 eingeführt wurde, ist auf ein Chemisches Potential $\mu = 0$ bezogen. Physikalisch bedeutet dies, daß eine Photozelle, die die gleiche Temperatur hat wie die Strahlung, der sie ausgesetzt ist, die Leerlaufspannung Null hat. Umgekehrt, löst man Gl. (2.34) nach dem Chemischen Potential auf, bezogen auf die Temperatur, wie sie durch Gl. (2.8) gegeben wird, so ergibt sich $\mu = 0$. Bezieht man μ auf den Nullpunkt der Temperatur, so ergibt sich $\mu = e$. Das besagt nur die triviale Tatsache, daß bei $T = 0$ jedes Photon (bei beliebiger Strahldichte und Energie) vollständig in Arbeit umgewandelt werden kann. Bezieht man das Chemische Potential auf eine andere Temperatur T_u , so erhält man nach Gl.(2.34)

$$\mu(e, L_e, T_u) = e - kT_u \ln(2e^3 / (h^3 c^2 L_e) + 1) \quad (2.38)$$

Das so definierte Chemische Potential ist thermodynamisch korrekt in dem Sinn, daß es die Ableitung der Helmholtzschen Freien Energie F nach der Photonzahl darstellt, wobei für die Temperatur der Strahlung der Wert T_u zu setzen ist.

$$\mu = (dF/dN)_{V, T_u} = dU/dN - T_u dS/dN = e(1 - T_u/T) \quad (2.39)$$

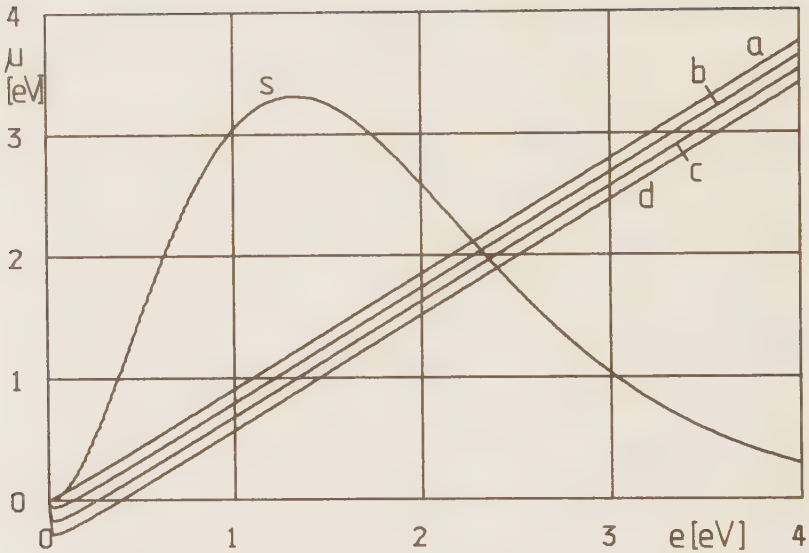


Abb.2.10 Chemisches Potential μ in eV für diffuse Solarstrahlung in Abhängigkeit von der Photonenergie e in eV, bezogen auf $T_u=300\text{K}$ für verschiedene Bestrahlungsstärken: $E=1000\text{W/m}^2$ (a), 100W/m^2 (b), 10W/m^2 (c), 1W/m^2 (d). Die solare Strahlung wurde dabei approximiert durch verdünnte Plancksche Strahlung (siehe Kap.2.3). Diese spektrale Verteilung ist in willkürlichen Einheiten ebenfalls angegeben (s).

Es bestimmt nach Gl.(2.33) das Gleichgewicht photochemischer Reaktionen und die Leerlaufspannung idealer photovoltaischer Systeme.

Nicht nur eine bestimmte spektrale Zusammensetzung der Strahlung legt eine bestimmte Zuordnung von Temperatur und Chemischem Potential nahe, sondern auch im Hinblick auf bestimmte Fragestellungen kann eine bestimmte Kombination von μ und T_u nützlich sein. So kann es für die

Behandlung photochemischer und photovoltaischer Prozesse zweckmäßig sein, der Strahlung die Umgebungstemperatur T_u und ein nach Gl.(2.38) gegebenes energieabhängiges Chemisches Potential $\mu(e)$ zuzuordnen. In diesem Sinne ist in Abb.2.10 das Chemische Potential für solare Strahlung, approximiert durch verdünnte Planckstrahlung der Temperatur $T_s = 5672K$, in Abhängigkeit von der Photonenergie e dargestellt, bezogen auf $T_u = 300 K$.

Für $L_e < 2e^3/(h^3c^2(\exp(e/kT_u)-1))$ ergibt sich ein negativer Wert für das Chemische Potential. Man kann dies so verstehen, daß Arbeit geleistet werden muß, um die Anzahl der Photonen einer solchen Strahlung zu verringern. In der Sprache der Temperatur heißt das, daß Arbeit aufgewendet werden muß, um Strahlung, deren Temperatur unter der Umgebungstemperatur liegt, noch weiter abzukühlen. Das Chemische Potential ist ein leistungsfähiges Konzept, besonders im Hinblick auf Photochemie und Photovoltaik. Allein über die Frage des maximalen Wirkungsgrades gibt es ein Fülle von Literatur /32-41/.

Aus Gleichung (2.34) läßt sich nun leicht die Kennlinie einer idealen Photodiode in Abhängigkeit von der Bestrahlung berechnen. Die Strom-Spannungs-Kennlinie einer idealen Photodiode mit Gapenergie e_g ist

$$I(U, L_e, T_u) = qB \left(\int_{e_g}^{\infty} L_e / e \, de - \int_{e_g}^{\infty} 2e^2 / (h^3 c^2 (\exp((e - qU)/kT_u) - 1)) \, de \right) \quad (2.40)$$

wobei B die Ausdehnung des Strahlenbündels ist, das von der Zelle absorbiert werden kann und L_e die mittlere spektrale Strahldichte (gemittelt über B). Das erste Integral stellt die Gesamtzahl der Photonen über Gapenergie in der einfallenden Strahlung dar. Der Strom kann von keinen anderen Eigenschaften der Strahlung abhängen, da durch die Thermalisierung eines Elektron-Loch-Paares die gesamte Information über das erzeugende Photon verlorengeht, außer der, daß seine Energie höher war als e_g .

Man kann eine ideale Diode definieren als eine ideale Photodiode, deren photoempfindlicher Bereich von einer schwarzen Hülle mit Umgebungstem-

peratur umgeben ist. Die Strom-Spannungs-Kennlinie einer solchen idealen Diode, die der Dunkelstromkennlinie einer idealen Photodiode entspricht, berechnet sich als

$$I(U, T_U) = 2qB / (h^3 c^2) \int_{e_g}^{\infty} (e^2 / (\exp((e - qU) / (kT_U)) - 1) - e^2 / (\exp(e / (kT_U)) - 1)) de \quad (2.41)$$

Üblicherweise wird in der Halbleiterphysik der Dunkelstrom durch die sogenannte Schottky-Gleichung beschrieben

$$I(U) = I_0 (\exp(qU / (kT_U)) - 1) \quad (2.42)$$

Betrachtet man die thermodynamisch exakte Gleichung (2.41), so stellt sich die Schottky-Gleichung als Näherung dar, im Sinne der Wienschen Näherung (siehe Kap.2.2). Sie ist also anwendbar für $e_g > kT_U + qU$. Es ist

$$I_0 = 2qB / (h^3 c^2) \int_{e_g}^{\infty} e^2 / (\exp(e / (kT_U)) - 1) de. \quad (2.43)$$

2.8. Zusammenfassung und Diskussion von Kap.2

Strahlung kann man sich aus ihren monochromatischen Anteilen additiv zusammengesetzt denken. Dieser spektralen Denkweise folgend werden die wichtigsten thermodynamischen Parameter Strahldichte, Entropiedichte, Temperatur, Druck und Chemisches Potential spektral, d.h. für monochromatische Strahlung, eingeführt. Die Motivation für eine solche Darstellung ist:

- 1) Die fast vollständig fehlende Photon-Photon-Wechselwirkung, wodurch auch eine Nicht-Gleichgewichtsverteilung von Photonen spektral unverändert bleibt, solange keine Wechselwirkung mit Materie stattfindet.
- 2) Die Tatsache, daß die Entropie bezüglich Strahlung disjunkter Spektralbereiche additiv ist (bezüglich Strahlung des gleichen Spektralbereichs hängt sie nicht linear von der Strahldichte ab).

Dieser letzte Punkt ist äquivalent dazu, daß es möglich ist, ohne Ar-

beit zu investieren und ohne die spektrale Strahldichte zu verändern, Strahlung in ihre spektralen Anteile zu zerlegen und wieder zusammenzufügen. Er eröffnet die Möglichkeit, auf diese Weise Strahlung beliebiger Spektralverteilungen zu behandeln.

Die Exergie, d.h. die Arbeitsfähigkeit von Strahlung beliebiger Spektralverteilung wurde berechnet. Im Unterschied zu anderen thermodynamischen Systemen, z.B. einem idealen Gas, stellt die Plancksche Strahlungsformel einen Zusammenhang zwischen Temperatur und Teilchendichte her, wodurch nur noch ein Freiheitsgrad übrigbleibt. Dieser wird vollständig durch die spektrale Strahldichte L_e beschrieben, die damit den Rang eines universellen intensiven Parameters erhält, da sie die gesamte Information enthält. Alle anderen Größen p_e , $\mu(e)$ und $T(e)$ enthalten keine zusätzliche Information. Selbstverständlich sind alle gleichwertig und gegebene Strahlung kann daher ebenso gut durch T oder p anstelle von L beschrieben werden. Diese Willkür läßt sich nur durch ein Kriterium der Zweckmäßigkeit brechen: Statt zu sagen, eine Strahlung mit einer Temperatur $T(e)$ bzw. Strahlung mit einem Chemischen Potential $\mu(e)$ sollte es eher heißen: Strahlung, die zweckmäßigerweise durch eine Temperatur oder solche, die zweckmäßigerweise durch ein Chemisches Potential bei einer zweckmäßig gewählten Temperatur T_u beschrieben wird. Diese zwei Wege schließen sich i.a. aus, da bei einer Temperaturbeschreibung vorausgesetzt wird, daß $\mu=0$ und umgekehrt bei einer Beschreibung durch das Chemische Potential $\mu(e)$ eine Temperatur T_u angenommen wird.

3. THERMODYNAMISCHE SCHRANKEN DER KONZENTRATION IM GLEICHGEWICHT

3.1. Definition der Konzentration

Bei der Konzentration von Strahlung ist das Ziel, die Bestrahlungsstärke E eines Strahlenbündels zu erhöhen, indem dessen Querschnitt verringert wird. Zwischen Bestrahlungsstärke E , d.h. der Strahlungsleistung pro Fläche und der spektralen Strahldichte L_e besteht folgender Zusammenhang

$$E = L_e R \Delta e \quad (3.1)$$

wobei R der Richtungsbereich ist (siehe Kap.2.1) und Δe die spektrale Bandbreite. Betrachte nun einen Konzentrator, der eine bestimmte einfallende Strahlung konzentriert. Man kann dann das Verhältnis der Strahldichte der austretenden zu der der einfallenden Strahlung schreiben als

$$L_{e,2}/L_{e,1} = (E_2/E_1)(R_1/R_2)(\Delta e_1/\Delta e_2) \quad (3.2)$$

Die in dieser Gleichung vorkommenden Faktoren kann man bezeichnen als

$L_{e,2}/L_{e,1}$ optische Konzentration K_o ,

E_2/E_1 A_1/A_2 =Flächenkonzentration K_f ,

R_1/R_2 Richtungskonzentration K_R ,

$\Delta e_1/\Delta e_2$ spektrale Konzentration bezogen auf die Photonenergie K_e .

Mit diesen Definitionen lautet Gleichung (3.2) nun

$$K_o = K_f K_R K_e \quad (3.3)$$

Es kann nun auf verschiedene Arten gezeigt werden, daß, bei Fehlen von Streuung und Absorption, die Ausdehnung B eines Strahlenbündels beim Durchgang durch ein optisches System, hier durch einen Konzentrator, unverändert bleibt. Ein Beweis aus der geometrischen Optik findet sich in Born und Wolf /42/. Landau und Lifschitz /17/ weisen darauf hin, daß Photonen nicht miteinander wechselwirken und daß deshalb für sie der Satz von Liouville exakt und nicht nur im statistischen Mittel gilt. Der Satz von Liouville wäre also obiger Aussage äquivalent. Hier soll dieses Theorem aus dem Zweiten Hauptsatz abgeleitet werden, weil sich daraus interessante Möglichkeiten zur Verallgemeinerung auf tun. Der Satz von Liouville wird in Kap.6 ausführlicher behandelt.

Betrachte zwei Plancksche Strahler P_1 und P_2 von gleicher Temperatur, die über einen Konzentrator in Strahlungskontakt stehen, wie in Abb.3.1 dargestellt. Angenommen, die Ausdehnung des Strahlenbündels, mit dem P_1 über die Eingangsfläche a P_2 bestrahlt, nimmt durch den Konzentrator ab. Damit ist die Strahldichte bei e höher als bei a . Nun kann man sich vorstellen, daß P_2 dergestalt von einem System von Spiegeln und Blenden umgeben sei, daß aus der Strahlung, die er aussendet, ein Bündel herausgeschnitten wird von einer Ausdehnung, die gleich der des Strahlenbündels ist, mit dem er von P_1 über den Konzentrator bestrahlt wird. Nur diese Strahlung kann M verlassen, der Rest wird

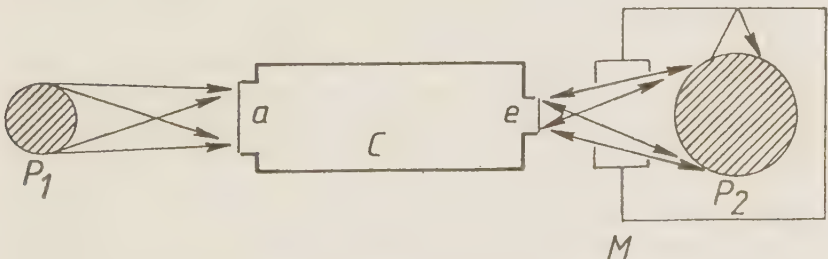


Abb.3.1 Zwei Plancksche Strahler P_1 und P_2 , die über einen Konzentrator C im Strahlungskontakt stehen. a =Absorberfläche, e =Emitterfläche, M =verspiegelter Kasten.

durch die Spiegel daran gehindert. Da nun die Strahldichten von P_1 und P_2 bei gleicher Temperatur gleich sind, wäre der Strahlungsfluß, den P_2 aussendet, geringer als der, den er von P_1 erhält. Er würde sich deshalb aufheizen. Dies stellt einen Widerspruch zum Zweiten Hauptsatz dar. Obige Überlegung kann für jeden Spektralbereich separat angestellt werden, so daß das Ausdehnungstheorem spektral, d.h. für jeden Spektralbereich, gilt. Die Gültigkeit ist allgemein, auch über den Bereich der geometrischen Optik hinaus. Die einzige Annahme, die implizit in den gegebenen Beweis eingeht, ist die, daß die Photonenergie durch den Konzentrator nicht verändert wird, da für ungleiche Frequenz die Strahldichte von P_1 und P_2 nicht unbedingt gleich ist.

3.2. Konzentration ohne Frequenzverschiebung

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, daß aus dem Zweiten Hauptsatz $K_0 \leq 1$ folgt. Wenn keine Frequenzverschiebung stattfindet, bedeutet dies $K_e = 1$. Mit diesen beiden Voraussetzungen läßt sich aus Gleichung (3.3) ableiten

$$K_f \leq 1/K_R \quad (3.4)$$

Das bedeutet, daß eine Flächenkonzentration durch eine gleichzeitige Vergrößerung des Richtungsbereiches erkauft werden muß. Nun ist aus geometrischen Gründen der Azimutwinkel ϑ auf den Bereich $0 < \vartheta < \pi/2$ beschränkt. Der Richtungsbereich R kann daher den Wert $n^2\pi$, der einer im Halbraum gleichverteilten Strahlung entspricht, nicht überschreiten. Daraus läßt sich sofort die maximale Flächenkonzentration für Strahlung mit einem Richtungsbereich R_0 angeben. Sie beträgt

$$K_f^{\max} = n^2 \pi / R_0 \quad (3.5)$$

Man kann daraus ersehen, daß die Bestrahlungsstärke nur soweit erhöht werden kann, bis sie einer Strahlungsquelle gleicher Strahldichte entspricht, die den gesamten Halbraum überdeckt. Definiert man im Halbraum

gleichverteilte Strahlung als diffus, dann kann festgestellt werden, daß diffuse Strahlung ohne Frequenzverschiebung nicht konzentriert werden kann. Eine Ausnahme gilt hierbei: Wechselt das Medium, das die Strahlung durchläuft und damit der Brechungsindex von n_1 zu n_2 , dann ist dadurch eine maximale Flächenkonzentration um den Faktor

$$K_f = n_2^2 / n_1^2 \quad (3.6)$$

möglich. Eine optische Konzentration K_0 ist jedoch dadurch nicht möglich. Im folgenden soll insbesondere die Flächenkonzentration diffuser Strahlung diskutiert werden. Falls das Medium sich nicht ändert und weiterhin die Linienbreite der Strahlung gleich bleiben soll, stellt eine Erhöhung der optischen Konzentration K_0 die einzige Möglichkeit für die Konzentration diffuser Strahlung dar. Folglich wird zunächst der Maximalwert von K_0 diskutiert.

3.3. Konzentration mit Frequenzverschiebung und erhaltenem Gesamtstrahlungsfluß

Angenommen, beim Durchgang durch den Konzentrator wird die Photonenergie verändert, so daß Photonen der Energie e_1 in solche der Energie e_2 umgewandelt werden. Genauer gesagt sollen hier infinitesimale Bereiche um die Energien e_1 und e_2 betrachtet werden. Es soll in diesem Abschnitt ferner angenommen werden, daß diese Veränderung so geschieht, daß der gesamte Strahlungsfluß dadurch nicht geändert wird. Eine solche Energieverschiebung ist z.B. auf thermischem Weg möglich durch einen selektiven Absorber-Emitter, der nur durch Strahlung an seine Umgebung gekoppelt ist. Betrachte nun einen Konzentrator, der die Energie wie oben erklärt verschiebt, in der selben Anordnung, wie in Abb.3.1 gezeigt, wobei aber jetzt selektive Spiegel zwischen den Strahlern P_1 , P_2 und dem Konzentrator jeweils nur einen engen Energiebereich um e_1 bzw. e_2 durchlassen und den Rest der Strahlung reflektieren. Wie bei der vorigen Überlegung, muß wieder die Strahlung, mit der P_1 über den Konzentrator P_2 bestrahlt, in ihrer spektralen

Strahldichte der Strahlung entsprechen, die P_2 seinerseits aussendet. Da es sich aber hierbei um einen anderen Spektralbereich handelt, ist L_e dadurch verändert. Insbesondere wenn die Photonenergie im Konzentrator in Richtung Maximum des Planckschen Spektrums verändert wird, das der gemeinsamen Temperatur von P_1 und P_2 entspricht, läßt sich dadurch die spektrale Strahldichte erhöhen. Die optische Konzentration $K_0 = L_{e,2}/L_{e,1}$ ist nicht etwa beliebig, sondern begrenzt durch die Bedingung, daß $L_{e,1}$ und $L_{e,2}$ zum gleichen Planckschen Spektrum gehören. Dies legt nahe, die Temperatur der Strahlung (siehe Kap.2.3) zu betrachten. Damit kann man den Zweiten Hauptsatz in einer differentiellen Form hier anwenden. Die Entropiebilanz lautet

$$d^2S/dt = dJS_1 + dJS_2 + dJS_i \quad (3.7)$$

wobei d^2S/dt die Änderung des Entropieinhalts des Konzentrators infolge einer infinitesimalen Abweichung vom Strahlungsgleichgewicht darstellt, dJS_1 und dJS_2 die Entropieflüsse, die mit den infinitesimalen netto absorbierten bzw. -emittierten Strahlungsflüssen dJQ_1 und dJQ_2 verbunden sind und dJS_i die Entropieerzeugungsrate im Konzentrator aufgrund etwaiger Irreversibilitäten. Hier und im folgenden werden in den Konzentrator herein gerichtete Flüsse wie dJQ_1 und dJS_1 positiv bzw. aus dem Konzentrator gerichtete Flüsse wie dJQ_2 und dJS_2 negativ gerechnet. Der Zweite Hauptsatz bedeutet in diesem Zusammenhang $dJS_i \geq 0$. Wenn man stationäre Bedingungen betrachtet, ist $d^2S/dt = 0$ und Gl.(3.7) wird somit

$$-dJQ_2/T_2 \geq dJQ_1/T_1 \quad (3.8)$$

Hier bezeichnet T_2 die Temperatur der konzentrierten Strahlung und T_1 die der einfallenden Strahlung. Falls der Gesamtstrahlungsfluß erhalten bleibt, d.h. $dJQ_1 = -dJQ_2$, muß demnach

$$T_2 \geq T_1 \quad (3.9)$$

Zusammenfassend kann man festhalten, daß sich mit einem Konzentrator,

der die Photonenergie verändert bei unverändertem Gesamtstrahlungsfluß, die spektrale Strahldichte erhöhen läßt. Allerdings nur soweit sich dadurch die Temperatur der Strahlung nicht erhöht. Das Gleichheitszeichen in Gl.(3.9) gilt als Grenzfall, wenn keine irreversiblen Prozesse im Konzentrador stattfinden. Die maximale optische Konzentration ist also in dem hier behandelten Fall

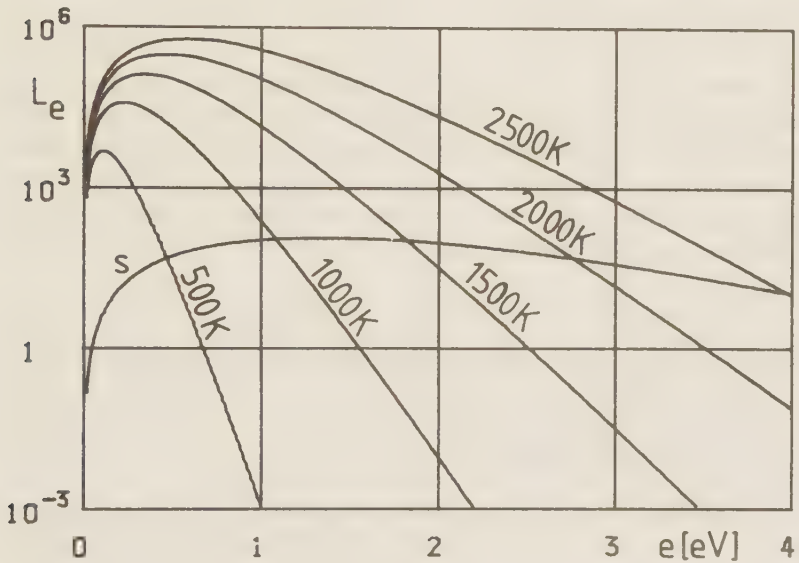


Abb.3.2 Schar von Planckschen Spektren mit der Temperatur der Strahlung als Parameter. Auf der Ordinate ist die spektrale Strahldichte logarithmisch in willkürlichen Einheiten aufgetragen. Zur Orientierung ist auch das Spektrum solarer Strahlung von 1000 W/m^2 approximiert nach Gl.(2.12) in den gleichen Einheiten angegeben (s). Aus der Änderung der Strahldichte, die sich infolge einer Änderung der Photonenergie bei fester Temperatur ergibt, läßt sich der maximale Konzentrationsfaktor ablesen.

$$K_0 = (e_2/e_1)^3 (\exp(e_1/kT_1) - 1) / (\exp(e_2/kT_1) - 1) \quad (3.10)$$

wobei T_1 die Temperatur der zu konzentrierenden Strahlung ist und e_1 deren Photonenergie. Für $e_1 \gg kT_1$ und $e_2 \gg kT_1$ ist die Wiensche Näherung (Gl.(2.8)) anwendbar. Man erhält für die maximale Konzentration

$$K_0 = (e_2/e_1)^3 \exp((e_1 - e_2)/kT_1) \quad (3.11)$$

Die Maximalwerte für die Konzentration monochromatischer Strahlung mit einem Konzentrador, wie er hier beschrieben wurde, können aus Abb. 3.2 entnommen werden. Die zum Teil hohen Werte, die die Konzentration erreichen kann, erklären sich dadurch, daß die Temperatur der Strahlung eine starke Abhängigkeit von der Photonenergie, aber nur eine schwache (logarithmische) von der Strahldichte aufweist.

3.4. Konzentration mit Frequenzverschiebung und nicht erhaltenem Gesamtstrahlungsfluß

3.4.1. Allgemeine Betrachtung

Es sollen nun die Möglichkeiten der Konzentration untersucht werden, wenn die Bedingung, wonach der Gesamtstrahlungsfluß erhalten bleiben soll, fallengelassen wird. Dazu sei angenommen, daß ein Teil dJ_u der einfallenden Strahlungsleistung dJ_1 als Wärme auf dem Temperaturniveau der Umgebung T_u an diese abgeführt wird. Die Entropiebilanz lautet nun

$$d^2S/dt = dJS_1 + dJS_2 + dJS_u + dJS_i \quad (3.12)$$

Wieder soll nur der stationäre Fall behandelt werden, d.h. $d^2S/dt = 0$. Der Zweite Hauptsatz liefert $dJS_i \geq 0$. Eingesetzt in Gl.(3.12) ergibt dies

$$-dJQ_2/T_2 \geq dJQ_1/T_1 + dJQ_u/T_u \quad (3.13)$$

In diesem Fall arbeitet der Konzentrator analog einer Wärmepumpe, die von der einfallenden Strahlung der Temperatur T_1 einen Teil bei der niedrigeren Umgebungstemperatur abgibt und dafür in der Lage ist, den Rest auf ein höheres Temperaturniveau anzuheben. Die maximale Temperatur, die die konzentrierte Strahlung erreichen kann, ist

$$T_2 = -dJQ_2(dJQ_1/T_1 + dJQ_u/T_u)^{-1} \quad (3.14)$$

wobei aufgrund des Ersten Hauptsatzes $dJQ_1 + dJQ_2 + dJQ_u = 0$ gilt. Setzt man $v = -dJQ_2/dJQ_1$, dann ergibt sich der maximale optische Konzentrationsfaktor

$$K_0 = (e_2/e_1)^3 \exp(e_1/kT_1 - 1) / (\exp((e_2/kv)(1/T_1 - (1-v)/T_u)) - 1) \quad (3.15)$$

wobei T_1 die Temperatur der einfallenden Strahlung ist. Für $dJQ_u/T_u \geq dJQ_1/T_1$ ergeben sich in Gl.(3.14) und (3.15) negative Werte für die Temperatur bzw. für die Konzentration. Negative Temperaturen sind bekannt /43,44/. Sie sind als jenseits von $+\infty$ liegend zu interpretieren /17/. Es gibt keine thermodynamische obere Schranke für die erreichbare Konzentration bzw. Temperatur in diesem Fall. Man kann dies schon daraus ersehen, daß bereits mehr als die einfallende Entropie an die Umgebung abgegeben wird.

3.4.2. Der Fluoreszenzkonzentration

Im Fluoreszenzkonzentration geschieht die Energieverschiebung durch Stokessche Fluoreszenz, wobei im Idealfall die Anzahl der Photonen erhalten bleibt. Dabei ist das Verhältnis $v = -dJQ_2/dJQ_1$ durch die Energieverschiebung festgelegt.

$$v = e_2/e_1 \quad (3.16)$$

Die höchstmögliche Temperatur der konzentrierten Strahlung ist dabei

$$T_2 = e_2(e_1/T_1 - (e_1 - e_2)/T_u)^{-1} \quad (3.17)$$

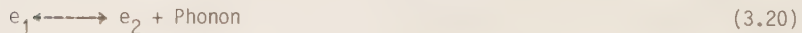
Ein solcher Konzentrador kann mit einer Quanten-Carnotmaschine verglichen werden /45/. Die höchste damit erreichbare optische Konzentration ist /46,47/

$$K_0 = (e_2/e_1)(\exp(e_1/kT_1) - 1) / (\exp((e_2/T_1 - (e_1 - e_2)/T_u)/k) - 1) \quad (3.18)$$

Diese Gleichung läßt sich einfacher schreiben mit Hilfe des Chemischen Potentials der Strahlung, welches in Kap.2.7 eingeführt wurde. Vergleicht man Gl.(3.17) mit Gl.(2.39), so fällt auf, daß die konzentrierte Strahlung im Idealfall das gleiche Chemische Potential wie die einfallende Strahlung haben kann. Somit ist die maximale Konzentration gegeben durch

$$u(L_2, e_2, T_u) = u(L_1, e_1, T_u) \quad (3.19)$$

wobei $\mu(L_1, e_1, T_u)$ das Chemische Potential der einfallenden Strahlung nach Gl.(2.38) darstellt. Da das Chemische Potential immer geringer ist als die Photonenergie, besteht unbeschränkte Konzentrationsmöglichkeit, falls $e_2 < u_1$. Die Beschränkung der Konzentration über μ für den Fluoreszenzkonzentrador ist verständlich, da im Konzentrador Prozesse der Art



stattfinden. Somit stellt K_0 auch das Verhältnis zwischen dem Wirkungsquerschnitt des Stokesschen Prozesses und dem des entsprechenden Antistokesschen Prozesses dar. Nach den ersten Beobachtungen von Anti-stokes-Fluoreszenz tauchten Zweifel auf, ob diese nicht etwa im Widerspruch zum Ersten Hauptsatz steht. Die Feststellung, daß dabei die notwendige Energiedifferenz aus der Umgebung, d.h. aus dem Wärmehalt der fluoreszierenden Substanz kommen könnte, verlagerte das Problem nur, da

man nun einen Widerspruch zum Zweiten Hauptsatz vermutete /48,14/. Es ist deshalb interessant, an dieser Stelle festzustellen, daß die Anti-stokes-Fluoreszenz nicht nur keinen Widerspruch zum Zweiten Hauptsatz darstellt /49/, sondern vielmehr als seine Folge quantitativ aus ihm berechnet werden kann. Die maximale Konzentration, die mit einem Fluoreszenzkonzentrador erreicht werden kann, läßt sich Abb.3.3 entnehmen.

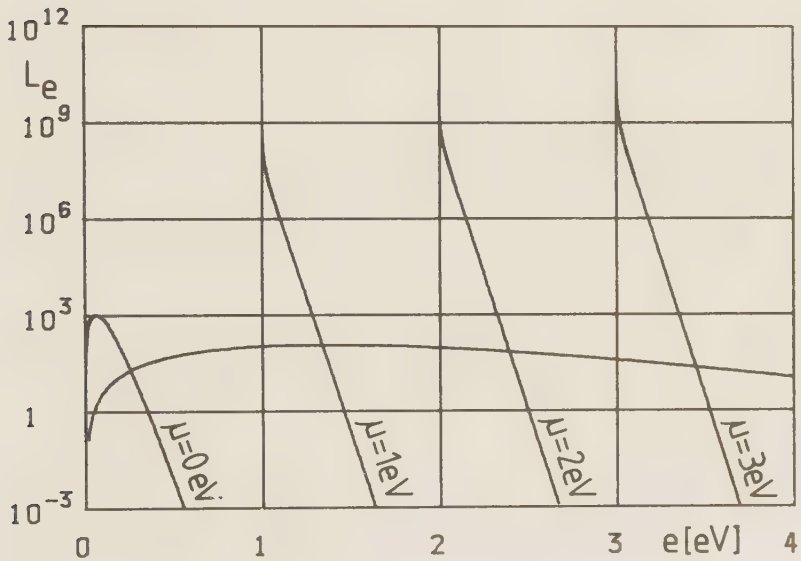


Abb.3.3 Eine Schar von Lumineszenzspektren wobei das Chemische Potential bezogen auf $T_u=300\text{ K}$ der Parameter ist. Auf der Ordinate ist die spektrale Strahldichte logarithmisch in willkürlichen Einheiten aufgetragen. Zur Orientierung ist auch das Spektrum solarer Strahlung von 1000 W/m^2 approximiert nach Gl.(2. 12) angegeben. Aus der Erhöhung der Strahldichte, die sich infolge einer Erniedrigung der Photonenergie bei fester Temperatur ergibt, läßt sich der maximale Konzentrationsfaktor ablesen.

3.5. Irreversibilitäten, bewirkt durch einen Nettostrahlungsfluß

Die in den vorigen Kapiteln berechnete maximale Konzentration bezieht sich auf einen Konzentrator im Strahlungsgleichgewicht, wie in Abb.3.1 dargestellt. Die Absorberfläche emittiert selbst wieder und die Emitterfläche wird ihrerseits bestrahlt, so daß netto keine Energieflußumwandlung stattfindet. Die Situation ist analog der eines Planckschen Strahlers im Strahlungsgleichgewicht. Die berechnete maximale Konzentration könnte man in ihrer Bedeutung vergleichen mit einer Leerlaufspannung. Es stellt sich daher die Frage nach den Möglichkeiten der Konzentration bei gleichzeitigem Netto-Energiefluß. Wenn im Konzentrator irgendeine Art Absorption stattfindet, bei der aus einem Photon eine atomare oder molekulare Anregung entsteht, wobei die Information über die Phase des erzeugenden Photons verlorengeht (d.h. daß die Anregung länger als h/e also $\text{ca. } 10^{-14}\text{s}$ lebt) und wenn der Konzentrator keinen geordneten inneren Bewegungszustand besitzt, dann gilt das Kirchhoffsche Gesetz für die Absorberfläche A. Der Konzentrator strahlt über A mit einer Emissivität $\epsilon = \text{Absorptivität } \alpha$, die im Idealfall gleich Eins ist (siehe Kap.2.3) entsprechend der Temperatur des absorbierenden Systems T_A . Der Netto-Energiefluß JQ_1 über die endliche Temperaturdifferenz zwischen T_1 und T_A bedeutet eine Entropieproduktionsrate $JS_1 = (1/T_A - 1/T_1)JQ_1$, die in der Entropiebilanz Gl.(3.7) und (3.12) berücksichtigt werden muß. Anstelle von Gl.(3.9), (3.14) und (3.17), die die erreichbare Temperatur im Gleichgewicht angeben, gelten dann im Fall eines Netto-Flusses jeweils die folgenden Gleichungen

$$T_2 \leq T_A \leq T_1 \quad (3.21)$$

$$T_2 \leq v(1/T_A - (1-v)/T_u)^{-1} \quad (3.22)$$

$$T_2 \leq e_2(e_1/T_A - (e_1+e_2)/T_u)^{-1} \quad (3.23)$$

Formal besteht der Unterschied zwischen dem Gleichgewicht und einem Netto-Fluß darin, daß anstelle der Temperatur der einfallenden Strahlung T_1 die Temperatur des absorbierenden Systems T_A tritt. Dies

gilt grundsätzlich für die erreichbare Konzentration, wie sie durch Gl.(3.10), (3.15) und (3.19) ausgedrückt wird. Da man aber auch im Falle eines Nettodurchsatzes die Konzentration lieber als das Verhältnis zwischen emittierter Strahlung und ankommender Strahlung definiert, anstatt sie in diesem Fall auf die über A reemittierte Strahlung zu beziehen, muß noch ein Faktor $1-\eta_A$ berücksichtigt werden, wobei η_A der Wirkungsgrad der Absorption auf Grund der Kirchhoffschen Rückstrahlung ist. η_A ist allein durch das Plancksche Strahlungsgesetz Gl. (2.5) gegeben

$$\eta_A = 1 - L_e(e_1, T_A) / L_{e,1} \quad (3.24)$$

Die maximal erreichbare Konzentration, die im Gleichgewichtsfall durch die Gl.(3.10), (3.15), und (3.19) beschrieben wird, ist im Falle eines Netto-Strahlungsflusses in Höhe von η_A mal dem einfallenden Strahlungsfluß jeweils gegeben durch

$$K_o = (1-\eta_A)(e_2/e_1)^3 (\exp(e_1/kT_A)-1) / (\exp(e_2/kT_A)-1) \quad (3.24)$$

$$K_c = (1-\eta_A)(e_2/e_1)^3 (\exp(e_1/kT_A)-1) / (\exp(e_2/kv(1/T_A - (1-v)/T_u))-1) \quad (3.25)$$

$$K_o = (1-\eta_A) L_e(e_2, T_u, \mu(e_1, T_u, L_e(e_1, T_A))) / L_{e,1} \quad (3.26)$$

η_A kann über T_A festgelegt werden. Man beachte, daß η_A außer von T_A auch noch von e_1 abhängt: insbesondere steigt η_A mit e_1 bei festem T_1 . Dies leuchtet ein, wenn man bedenkt, daß mit steigender Quantenenergie die Auswirkungen des Zweiten Hauptsatzes an Bedeutung verlieren müssen.

Die Konzentration hängt im hier betrachteten Gebiet nur sehr wenig von der einfallenden Strahldichte ab. Der wesentliche Effekt der Kirchhoffschen Rückstrahlung wird durch den Faktor $(1-\eta_A)$ beschrieben. Das bedeutet z.B., daß bei einem Wirkungsgrad $\eta_A=0,9$ die erreichbare Konzentration in etwa einen Faktor 10 niedriger ist als im Gleichgewicht. Bei den zum Teil enorm hohen Werten, die die obere Schranke der Konzen-

tration erreicht, scheint dies keine allzugroße Einschränkung darzustellen. Mit einem Fluoreszenzkonzentration sind bei $\eta_A=0,9$ und einer Energieverschiebung von 0.5eV immer noch Konzentrationen im solaren Spektralbereich von über 300 möglich. Trotzdem soll hier nochmals unterstrichen werden, daß eine Netto-Strahlungsabsorption nicht unbedingt irreversibel ist. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, daß sogar eine vollständige Absorption ($\eta_A=1$) reversibel, d.h. mit $JS_i=0$ im Prinzip möglich ist. Es soll jedoch bereits an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß bei reversibler Konzentration ohne Rückstrahlung ($\eta_A=1$) der maximal erreichbare Konzentrationsfaktor nicht dem maximal im Gleichgewicht erreichbaren entspricht. Für Konzentrationen mit erhaltenem Strahlungsfluß ist er höher, für Fluoreszenzkonzentration ist er hingegen niedriger. Auf diesen Punkt wird in Kap.5.3 näher eingegangen.

4. VOLLSTÄNDIGE UND REVERSIBLE ABSORPTION (EMISSION) VON STRAHLUNG

4.1. Die Frage der maximalen Arbeit aus Strahlung

Das Kirchhoffsche Strahlungsgesetz besagt, daß jeder Strahlungsabsorber seinerseits auch Wärmestrahlung emittiert, entsprechend seiner eigenen Temperatur, mit einem Emissionsvermögen, das für alle Frequenzen und für alle Richtungen gleich dem Absorptionsvermögen ist /1/. Dieses Gesetz hat besondere Bedeutung im Zusammenhang mit der Frage nach der maximalen Arbeit, die aus Strahlungsenergie gewonnen werden kann, denn es impliziert eine von folgenden zwei Möglichkeiten:

1) Die vom Absorber reemittierte Strahlung entspricht genau der absorbierten, d.h. der Absorber hat die Temperatur der Strahlung. Das bedeutet, daß eine Umwandlung in Arbeit nur für einen infinitesimalen Bruchteil der Strahlungsleistung diskutiert wird. Dieser Bruchteil kann im Prinzip reversibel in Arbeit umgewandelt werden. Der maximale Wirkungsgrad hierfür ist derselbe wie für die Umwandlung von Wärme in Arbeit, nämlich der Carnot-Wirkungsgrad:

$$\eta_c = dP/dJQ_1 = (1 - T_u/T_r) \quad (4.1)$$

wobei T_u die Umgebungstemperatur und T_r die gemeinsame Temperatur von Strahlung und Absorber ist. dJQ_1 und dP sind die infinitesimale netto-absorbierte Leistung bzw. die entnommene mechanische Leistung.

2) Die andere Möglichkeit ist die, daß eine Netto-Absorption stattfindet. Dafür muß der Absorber kälter sein als die Strahlung. Damit ist die Absorption irreversibel und der maximale Wirkungsgrad geringer als der Exergiegehalt der Strahlung wie in Kapitel 2.6 berechnet.

Dieses Dilemma impliziert, daß eine vollständige und zugleich reversible Absorption von Strahlung nicht möglich ist, daß der Exergiegehalt für Strahlung insofern bedeutungslos ist, als er keine gewinnbare Arbeit darstellt und daß die maximale Arbeit, die aus Strahlung gewonnen

werden kann, durch einen komplizierten Optimierungsprozeß zu errechnen ist /32/. Insgesamt erscheint diese Situation unbefriedigend und es stellt sich deshalb die Frage, ob das Kirchhoffsche Gesetz so universelle Gültigkeit hat, daß es eine über den Zweiten Hauptsatz hinausgehende Beschränkung darstellen kann. Als erster Hinweis, daß dem nicht so ist, kann die Tatsache angesehen werden, daß Kirchhoff selbst in seinem Beweis /1/ ein Theorem von Helmholtz benützt, von dem er in einer Fußnote sagt, daß es nur in Abwesenheit von Magnetfeldern gilt.

4.2. Zeitumkehr und Kirchhoffscher Satz

Betrachte einen Absorptionsprozeß, bei welchem ein Strahl, der den optischen Weg W zurückgelegt hat, an einer Fläche A absorbiert, d.h. in eine andere Form der Energie umgewandelt wird, z.B. in eine atomare oder molekulare Anregung, so daß die Information über die Richtung (d.h. über die Phase) verloren geht. Wendet man auf diesen Prozeß die Symmetrieoperation der Zeitumkehr an, so stellt er sich dar als Emission eines Strahls derselben Energie und Polarisation, der vom selben Punkt der Fläche emittiert wird und dem Weg W in umgekehrter Richtung folgt, wie in Abb.4.1 gezeigt ist.

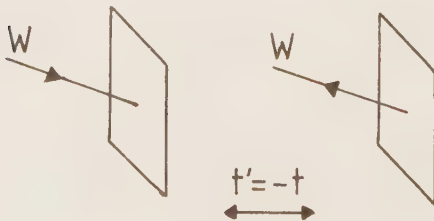


Abb.4.1 Durch die Symmetrieoperation der Zeitumkehr geht Absorption aus Emission hervor und umgekehrt.

Alle elektrodynamischen Prozesse werden letztlich durch die Maxwell-Gleichungen beschrieben, welche symmetrisch gegenüber Zeitumkehr sind. Daraus kann man schließen, daß, falls die Absorption eine Lösung dieser Gleichungen ist, auch die Emission eine Lösung sein muß und diese somit einen Prozeß darstellt, der auch stattfindet. Dies gilt allerdings nur, wenn der Absorber selbst symmetrisch gegen Zeitumkehr ist. Andernfalls läßt sich nur folgendes feststellen: wenn ein Absorber A Strahlung absorbieren kann, dann muß auch ein Absorber A^* Strahlung emittieren können, wobei der Absorber A^* aus dem Absorber A durch Zeitumkehr hervorgeht. Ein Schlüssel zu einer Umgehung des Kirchhoffschen Satzes ist daher ein Absorber, der nicht zeitumkehrinvariant ist, d.h. sich in einem Zustand geordneter, dauernder (innerer) Bewegung befindet. Eine solche Bewegung muß nicht makroskopisch sein, sondern nur geordnet, d.h. nicht thermisch. Ein Magnetfeld stellt einen dauernden, inneren Bewegungszustand dar. Es wird durch einen Axialvektor beschrieben, ist also unsymmetrisch bezüglich Zeitumkehr.

4.3. Ein mechanischer Zirkulator

Die Konsequenzen des Kirchhoffschen Satzes hinsichtlich der Konversion von Strahlung können umgangen werden mit Hilfe eines optischen Apparates, der in der Lage ist, zu unterscheiden zwischen einem Strahl und einem anderen gleicher Frequenz und Polarisation, der denselben optischen Weg in entgegengesetzter Richtung verfolgt. Ein solcher Apparat ist in der Mikrowellentechnologie als Zirkulator bekannt. Im Prinzip ist ein Zirkulator ein Apparat mit drei oder mehr Öffnungen, durch die Strahlung einer gewissen Ausdehnung einfallen oder austreten kann. Läßt man nun ein Strahlenbündel auf die Öffnung 1 oder 2 oder 3 usw. eintreten, so wird dieses bei der Öffnung 2, 3, ..., 1 (zyklisch) austreten. Dies ist für einen Zirkulator mit drei Öffnungen in Abb.4.2 gezeigt.

Die übliche Art, einen Zirkulator zu realisieren, basiert auf dem magnetischen Faraday-Effekt, d.h. der Drehung der Polarisationsebene von polarisiertem Licht in Materie durch ein konstantes Magnetfeld in

Strahlrichtung /51-55/. Um besser zu verstehen, wie Zeitumkehr-Asymmetrie zu einem nichtumkehrbaren Strahlengang, wie ihn ein Zirkulator aufweist, führen kann, soll hier das Prinzip eines mechanischen Zirkulators beschrieben werden /56/.

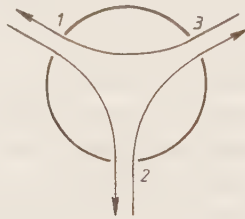


Abb.4.2 Der Strahlengang durch einen Dreiweg-Zirkulator.

Man stelle sich ein dreieckiges Prisma vor, dessen sämtliche neun Kanten von gleicher Länge l sind und einen möglichen optischen Weg für Strahlung darstellen. An den Mittelpunkten der Prismenkanten, die mit 1 bis 3 bezeichnet sind, sowie an den sechs Ecken, die mit 4 bis 9 bezeichnet sind, sollen sich Spiegel befinden, die reibungsfrei zwischen zwei Stellungen umschalten können, in denen sie jeweils die Strahlung entlang der Kanten reflektieren. In Abb.4.3 sind vier Momentanaufnahmen dargestellt, die sich jeweils auf eine Zeit $2t$, $3t$, $4t$, bzw. $5t$ beziehen, nachdem drei Strahlenbündel auf die Spiegel 1 bis 3 gerichtet wurden. $t=l/(2c)$ soll das Zeitintervall sein, das Strahlung benötigt, um die Hälfte der Kantenlänge zurückzulegen. Die dargestellten Zeitpunkte sind gleichzeitig die Umschaltzeitpunkte einer Gruppe von Spiegeln, deren Kennzahlen jeweils unter der Abbildung angegeben sind. Man sieht, daß, beginnend mit $5t$, die Strahlen, die auf die Spiegel 1, 2, 3 auftreffen, obwohl durch diese zerhackt, kontinuierlich durch 2, 3, bzw. 1 wieder austreten. Ein solcher Zirkulator in Verbindung mit einem Ab-

sorber, der beispielsweise vor Öffnung 2 angebracht sei, zeigt ein Nicht-Kirchhoffsches Verhalten, da das System durch 1 absorbiert, aber durch 3 strahlt. Mit Hilfe einer unendlichen Reihe solcher Nicht-Kirchhoffscher Absorber, die jeweils an eine ideale Wärmekraftmaschine angeschlossen sind, wie in Abb.4.4 gezeigt, läßt sich im Prinzip Strahlung reversibel und vollständig -bis auf Umgebungsstrahlung gleicher Ausdehnung (siehe Kap.2.6)- in Arbeit umwandeln. Jeder Absorber befindet sich quasi im Strahlungsgleichgewicht, indem er nur infinitesimal weniger abstrahlt, als er absorbiert. Diese infinitesimale Differenz wird mit Carnot-Wirkungsgrad in Arbeit umgewandelt. Die reemittierte Strahlung ist jedoch nicht verloren, sondern wird durch den Zirkulator dem nächsten Absorber zugeführt. Der letzte Absorber befindet sich auf Umgebungstemperatur und seine Strahlung wird verworfen. Jedwelle Umgebungsstrahlung, die auf den letzten Zirkulator entfällt, nimmt den direkten Weg durch alle Zirkulatoren auf die Quelle der ursprünglichen Strahlung zu, so daß von dieser Quelle aus gesehen kein Unterschied besteht zwischen der Anordnung, wie sie in Abb.4.4 dargestellt ist und der direkten Bestrahlung der Umgebung. Der dargestellte Prozeß ist reversibel; läßt man alle Zirkulatoren und Wärmekraftmaschinen rückwärts laufen, so entspricht dies einer kontinuierlichen Aufheizung von Umge-

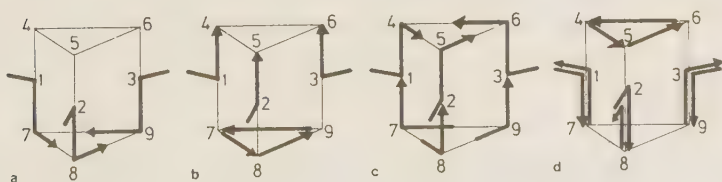


Abb.4.3 Momentaufnahmen eines mechanischen Zirkulators. An den durchnummerierten Stellen befinden sich Spiegel. Die Spiegel 1-3 sind bei a und c, 4-9 bei b und d im Begriff umzuschalten.

bungsstrahlung mittels idealer Wärmepumpen bis auf die Temperatur der ursprünglich einfallenden Strahlung T_A . Dieses ist im thermodynamischen Sinn die ideale Art, Strahlung zu erzeugen /57-59/ und nicht etwa die, einem Strahler die abgestrahlte Leistung mit Hilfe einer Wärmepumpe zu ersetzen. Der Grund ist der, daß im ersten Fall die Strahlungsleistung als Wärme verteilt über alle Temperaturen zwischen T_U und T_A , im zweiten hingegen ausschließlich bei T_A zugeführt wird. Daß der zweite ein irreversibler Prozeß ist, sieht man daran, daß die Entropie der Strahlung größer ist als U/T . Dieses gilt im übrigen für jeden Wärmeträger mit positiver endlicher Wärmekapazität (siehe Gleichung (2.16)).

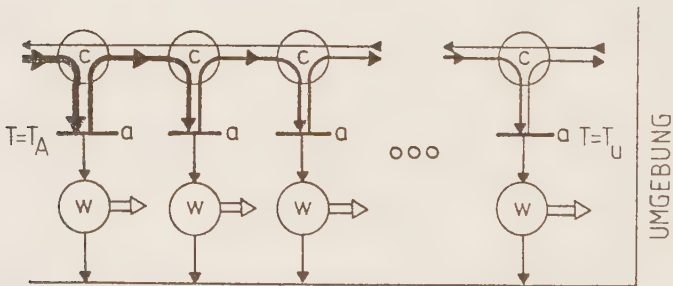


Abb.4.4 Eine unendliche Reihe von Zirkulatoren c , Absorbern a und idealen Wärmekraftmaschinen w erlaubt eine vollständige und reversible Umwandlung von Strahlung in Arbeit.

4.4. Die maximale Arbeit aus Strahlung

Wegen der Reversibilität muß die im betrachteten Prozeß gewonnene Arbeit gleich der Exergie der Strahlung sein (siehe Kap.2.6). Trotzdem soll dies hier nochmals explizit für Plancksche Strahlung der Temperatur T_A nachgeprüft werden. Alle Absorber seien auch Plancksch. Die entzogene infinitesimale Strahlungsleistung dJQ ist mit einer infinitesimalen Temperaturerniedrigung dT über das Stefan-Boltzmann-Gesetz (Gleichung (2.6)) verknüpft.

$$dJQ = \sigma T^3 dT \quad (4.2)$$

Die daraus gewonnene mechanische Leistung dP ist

$$dP = dJQ(1 - T_U/T) \quad (4.3)$$

Dies ist zu integrieren von $T=T_A$ bis $T=T_U$. Man erhält

$$P = JQ(1 - (4/3)(T_U/T_A) + (1/3)(T_U/T_A)^4) \quad (4.4)$$

also den Exergiefluß der Strahlung nach Gl.(2.28).

Als weiteres Beispiel für einen reversiblen Strahlungskonversionsprozeß soll hier die adiabatische Expansion von Strahlung betrachtet werden. Für Plancksche Strahlung in einem Volumen V gilt (siehe auch Kap.2.5)

$$pV = (1/3)U = (4\sigma/(3c))VT^4 \quad (4.5)$$

Bei der adiabatischen Expansion ist

$$pdV = -dU \quad (4.6)$$

aber durch Differenzieren der Gleichung (4.5) erhält man $dU = 3(pdV + Vdp)$. Eingesetzt in Gleichung (4.6) ergibt dies die Adiabatangleichungen für die Strahlung:

$$pV^{3/4} = \text{konst. und } TV^{1/3} = \text{konst.} \quad (4.7)$$

Die netto gewonnene Arbeit ist

$$dW = (p - p_u)V \quad (4.8)$$

wobei p_u der Umgebungsstrahlungsdruck ist. Durch Integration erhält man

$$W = 3p_A V_A \left(1 - (4/3)(V_A/V_u)^{1/3} + (1/3)(V_A/V_u)^{4/3} \right) \quad (4.9)$$

was wie erwartet äquivalent der Gleichung (4.4) ist. Man kann sich nun vorstellen, daß kontinuierlich eintreffende Strahlung in Arbeit umgewandelt wird mittels mehrerer verspiegelter Behälter, die der Reihe nach mit Strahlung gefüllt, expandiert und wieder entleert werden. Auch dieses stellt insofern einen Nicht-Kirchhoffschen Prozeß dar, als während des Auffüllens zwar Strahlung in den Behälter eintritt, aber keine Strahlung austritt. Dies wird durch die Zeitunsymmetrie der Sequenz Füllen, Expansion, Entleeren ermöglicht.

4.5. Die Emission von Strahlung

Es wird hier, soweit von einem kontinuierlich eintreffenden Strahlenfluß die Rede ist, immer angenommen, daß die Quelle dieser Strahlung außerhalb Reichweite ist in dem Sinn, daß man keine andere Energie als die Strahlung entziehen kann und daß Strahlung, die zur Quelle zurückgesendet wird, nicht als später verfügbar gelten kann, sondern einen Verlust darstellt. Unter diesen Umständen erscheint es sinnvoll, gewonnene Arbeit oder Strahlung etc. auf die einfallende Strahlungsleistung zu beziehen und nicht etwa auf die netto entnommene Strahlung, also auf die Differenz zwischen einfallender und zurückgesandter Strahlung. Außerdem ist es sinnvoll, bei der Diskussion von Strahlungsumwandlung die Entstehung der einfallenden Strahlung auszuklammern. Reversible Umwandlung bedeutet in diesem Zusammenhang, daß keine Entropieerzeugung

stattfindet außer der mit der Entstehung der Strahlung verknüpften, und daß der Prozeß umgekehrt werden kann, um so Strahlung zu erzeugen von derselben Art wie die einfallende. Reversibilität bedeutet hingegen nicht, daß Wärme auf dem Temperaturniveau der Quelle erzeugt werden kann. Tatsächlich ist jede Netto-Emission (Absorption) von Strahlung durch eine zeitsymmetrische Quelle (Absorber) ein irreversibler Prozeß. Betrachte einen Planckschen Strahler, der ins Vakuum strahlt. Die mit einer Strahlungsenergie U ausgesandte Entropie ist

$$S = (4/3)(U/T) \quad (4.10)$$

der Entropiegehalt des Strahlers nimmt dabei aber nur um

$$S_S = U/T \quad (4.11)$$

ab, so daß $1/4$ der Strahlungsentropie S (siehe Gl.(4.10)) im Verlauf des Strahlungsprozesses entstanden sein muß. Bei einer Umgebungstemperatur T_u , die sehr viel kleiner ist als die Strahlungstemperatur T , ist diese erzeugte Entropie auch verantwortlich für den um etwa $1/4$ niedrigeren Verlust, wie er durch den Carnot-Wirkungsgrad für die reversible Umwandlung von Wärme in Arbeit festgelegt wird, verglichen mit dem Verlust bei reversibler Strahlungskonversion, wie er durch Gl. (4.4) festgelegt wird.

5. THERMODYNAMISCHE SCHRANKEN DER KONZENTRATION OHNE RÜCKSTRAHLUNG

5.1. Das Modell

In Kapitel 3 wurde die Konzentration im Gleichgewicht behandelt. Die Anordnung (Abb.3.1) war die, daß zwei Strahler über den Konzentrator in Strahlungsgleichgewicht stehen, so daß sowohl durch die Absorberfläche wie auch durch die Emitterfläche der Netto-Strahlungsfluß infinitesimal ist. Der Grund hierfür war der, daß eine infinitesimale Abweichung vom Gleichgewicht reversibel ist und somit der Zweite Hauptsatz angewendet werden kann. Im Kapitel 4 wurde gezeigt, daß der Kirchhoffsche Satz nur für zeitsymmetrische Apparate gilt und daß es möglich ist, reversibel Strahlung vollständig zu absorbieren. Aus diesem Grund soll nun ein Konzentrator behandelt werden, der reversibel Strahlung konzentriert, ohne Rückstrahlung (siehe Abb.5.1).



Abb.5.1 Modell eines Konzentrators ohne Rückstrahlung

Der Konzentrator soll über die Absorberfläche Strahlung nur absorbieren und über die Emitterfläche Strahlung nur abgeben. Da keine Rückstrahlung stattfindet, wird auch auf die Quelle der zu konzentrierenden Strahlung sowie auf den endgültigen Absorber der konzentrierten Strah-

lung nicht näher eingegangen. Der Prozeß soll reversibel sein, d.h. es soll möglich sein, die Richtung aller Flüsse umzukehren, wodurch konzentrierte und einfallende Strahlung ihre Rollen tauschen. Allerdings muß hierzu der Konzentrator selbst seinen inneren Bewegungszustand umkehren, d.h. er muß "rückwärts laufen".

Eine Einschränkung bezüglich der fehlenden Rückstrahlung muß gemacht werden. Die Eingangsfläche des Konzentrators kann nicht völlig frei von Rückstrahlung sein, denn sonst würde sie ein über Strahlungskälte arbeitendes Perpetuum mobile erlauben. Man erinnere sich, daß ein Zirkulator über die Eingangsöffnung Umgebungsstrahlung aussendet (Abb.4.4). Ein Konzentrator muß also mindestens Umgebungsstrahlung gleicher Ausdehnung und Energiebandbreite wie die einfallende Strahlung zurückstrahlen.

Die Unterscheidung zwischen Konzentration im Gleichgewicht und Konzentration ohne Rückstrahlung ist nur dann relevant, wenn im Konzentrator eine Absorption stattfindet, wie sie für eine Frequenzverschiebung im allgemeinen nötig ist. Konzentratoren auf der Basis von Spiegeln und Linsen, die ohne Frequenzverschiebung arbeiten, haben keine Rückstrahlung, es gelten allerdings die gleichen Beschränkungen, wie sie im Kapitel 3.2. angegeben sind.

5.2. Die maximale Konzentration ohne Rückstrahlung

Für Konzentration ohne Rückstrahlung muß der Zweite Hauptsatz nicht wie im Kapitel 3 differentiell, sondern in seiner integralen Form angewendet werden. Er lautet

$$dS/dt = \Delta JS_1 + \Delta JS_2 + JS_u + JS_i \quad (5.1)$$

Dabei sind

$$\Delta JS_1 = JS_1 - JS_{1,0}, \quad \Delta JS_2 = JS_2 - JS_{2,0} \quad (5.2)$$

die Differenzen zwischen den Entropieströmen, die mit der auf a einfallenden Strahlung JQ_1 bzw. der durch e austretenden konzentrierten Strahlung JQ_2 verbunden sind, und den Entropieströmen $JS_{1,0}$ bzw. $JS_{2,0}$, die mit der Umgebungsstrahlung verbunden sind, die den Konzentrator durch a verläßt bzw. durch e eintritt. JS_u ist die mit der Umgebung direkt, d.h. nicht über Strahlung ausgetauschte Entropie. Im stationären reversiblen Fall muß

$$4JS_1 + 4JS_2 + JS_u = 0 \quad (5.3)$$

Daraus läßt sich JS_2 berechnen und anschließend die maximale optische Konzentration, indem man Gleichung (2.15) nach der Strahldichte auflöst. Dieses ist allerdings nur numerisch möglich. Betrachtet man Gl. (5.3) und Gl.(2.27), so erkennt man, daß die maximale Konzentration dadurch bestimmt ist, daß die konzentrierte Strahlung den gleichen Exergiegehalt wie die zu konzentrierende Strahlung besitzt. Dies war schon wegen der angenommenen Reversibilität zu erwarten. Damit kann aus Abb. 2.8, wo die Exergie verdünnter Planckscher Strahlung dargestellt ist, direkt abgelesen werden, daß Solarstrahlung durch Verzicht auf 6% der Strahlungsenergie um den Faktor 10 konzentriert werden kann, ohne die spektrale Zusammensetzung zu verändern.

5.3. Vergleich mit Konzentration im Gleichgewicht

Wenn man die Bedingung für maximale optische Konzentration ohne Rückstrahlung vergleicht mit der für maximale Konzentration im Gleichgewicht, die in Kap.3. behandelt wurde, dann fällt auf, daß sie nicht äquivalent sind. Formal ist diese Tatsache verständlich, weil die Entropie keine lineare Funktion der Strahldichte ist und außerdem von der Photonenergie abhängt. Sie impliziert, daß ein idealer Konzentrator ohne Rückstrahlung nicht ohne weiteres aus einer Reihe von gleichen Konzentratoren im Gleichgewicht, gekoppelt an Zirkulatoren, wie in Abb. 5.1 dargestellt, aufgebaut werden kann. Es ist interessant, an einem einzelnen Konzentrator der Reihe dem Grund dafür nachzugehen, daß der

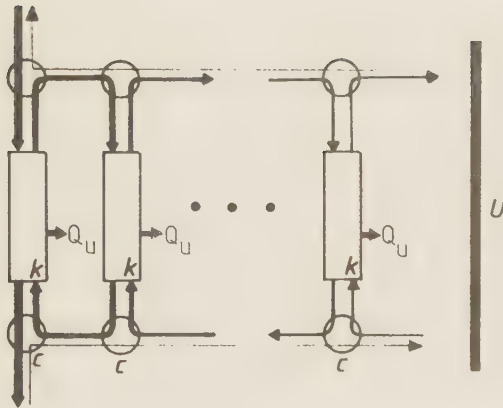


Abb. 5.1 Konzentration ohne Rückstrahlung, mit Hilfe von Zirkulatoren

Prozeß nicht reversibel sein kann. Man betrachte einen Konzentrator aus der Reihe; der Bruchteil w der Energie, die an die Umgebung abgegeben wird sei $JQ_U = w JQ_1$. Dann ist über den Zweiten Hauptsatz die Zunahme der Strahldichte der Photonenergie e_2 von rechts nach links proportional der Abnahme der Strahldichte der Photonenergie e_1 von links nach rechts. Durch den Verlauf der Strahldichte ist aber der Verlauf der Strahlungstemperatur unten und oben bestimmt. Der Zweite Hauptsatz liefert eine weitere Festlegung der Temperatur, die von der ersten unabhängig ist. Das System ist also überbestimmt, die beiden Forderungen lassen sich im allgemeinen nicht gleichzeitig erfüllen. Man kann dem abhelfen und nach dem in Abb. 5.2 gezeigten Prinzip einen idealen Kon-

zentrator ohne Rückstrahlung konzipieren, wenn man nicht gleiche Konzentratoren verwendet, sondern für jeden Konzentrator noch einen freien Parameter hinzugewinnt. Dieser kann dann dazu benützt werden, die Entropiebilanz unabhängig von der Energiebilanz zu erfüllen. Als eine Möglichkeit würde sich der Anteil der an die Umgebung abgegebenen Wärme anbieten. Um diesen variabel zu gestalten, darf die Reihe nicht aus lauter photothermischen und auch nicht aus lauter Fluoreszenz-Konzentratoren bestehen, sondern muß aus lauter Paaren von jeweils einem photothermischen und einem Fluoreszenz-Konzentrator bestehen. Die Photonenergie der Strahlung durch die obere Reihe von Zirkulatoren muß gleich e_1 sein, die durch die untere Reihe von Zirkulatoren gleich e_2 . Die Photonenergie der Strahlung, die zwischen den beiden Konzentratoren ausgetauscht wird, kann jedoch variabel sein und liefert den geforderten zusätzlichen Freiheitsgrad.

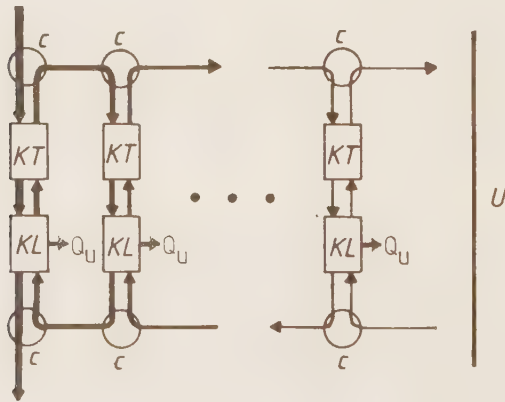


Abb.5.2 Ideale Konzentration von diffuser Strahlung ohne Rückstrahlung mit einer Reihe von Photothermischen (KT) und Lumineszenzkonzentratoren (KL) gekoppelt an Zirkulatoren c

6. DER SATZ VON LIOUVILLE UND DIE KONZENTRATION VON STRAHLUNG

6.1 Stochastic cooling

Der Satz von Liouville besagt, daß die Dichte von Punkten, die jeweils gleichartige abgeschlossene Systeme beschreiben, im Phasenraum konstant ist. Er läßt sich leicht mit Hilfe der Hamiltonschen Bewegungsgleichungen beweisen /60, 61/. Dieser Satz ist von Bedeutung in der Elementarteilchenphysik. In einem Speicherring stellt im allgemeinen jedes Teilchen in guter Näherung ein abgeschlossenes System dar. Der Satz von Liouville verbietet somit eine Erhöhung der Luminosität, d.h. der Anzahl von Teilchen, die einen bestimmten Querschnitt in einer bestimmten Zeit passieren und deren Impuls innerhalb eines bestimmten Bereichs liegt. Die Rate der erwarteten Prozesse ist aber proportional der Luminosität (bei festem Target) oder gar dem Quadrat der Luminosität z.B. bei e^+e^- oder p^+p^- . Es besteht daher ein großes Interesse an einer Erhöhung der Luminosität durch eine Verringerung des Phasenraumvolumens der Teilchen. Da sich der Satz von Liouville auf abgeschlossene Systeme bezieht, sollte eine Erhöhung der Luminosität durch einen Energieaustausch zwischen Teilchen und Umgebung möglich sein. Ein solcher Prozeß ist tatsächlich bekannt als "stochastic cooling" /62/. Dabei werden an einer Stelle des Rings gewisse Parameter der Teilchen-Bewegung gemessen und an dem diametral gegenüberliegenden Punkt im Speicherring ein daraus errechnetes Korrekturfeld angelegt. Dabei wird dem Strahl Entropie entzogen, was durch Dissipation von elektrischer Energie in den Verstärkern ermöglicht wird.

Es ergeben sich zwei Berührungspunkte zwischen "stochastic cooling" und der Konzentration diffuser Strahlung durch Fluoreszenz.

- 1) Die Luminosität entspricht der spektralen Strahldichte, deren Erhöhung eng mit der Konzentration diffuser Strahlung zusammenhängt (Kap. 3.2.). Bei der Konzentration durch Fluoreszenz wird ein Teil der Strahlungsenergie selbst dissipiert, beim "stochastic cooling" kommt die Energie sozusagen aus der Steckdose.
- 2) Bei der Konzentration von Strahlung mittels Fluoreszenz wurde eine

Erhöhung der Strahldichte mit einer Erhöhung der Temperatur der Strahlung in Verbindung gebracht. Im Gegensatz dazu spricht man bei der Erhöhung der Luminosität von Kühlung.

6.2 Temperatur und Teilchendichte

Bei der Definition der Strahlungstemperatur wurde diese an die Anzahl der in einem bestimmten Phasenraumvolumen existenten Photonen einer gegebenen Energie geknüpft. Die Überlegung dahinter war, daß Gleichgewicht zwischen Strahlung und "Thermometer" über Absorption bzw. Emission solcher Photonen erreicht wird, also über Erzeugung bzw. Vernichtung der betrachteten Teilchen. Im Gegensatz dazu stellt man sich bei der Definition der Temperatur z.B. eines Gases vor, daß Gleichgewicht mit einem Thermometer nur durch Austausch von ungeordneter kinetischer Energie mit den Teilchen (Gasmoleküle) erreicht wird, d.h. über Prozesse, bei denen die Anzahl der Gasmoleküle nicht verändert wird. Zwar werden auch in der klassischen Thermodynamik chemische Reaktionen behandelt, bei denen sich die Zahl der Moleküle ändert, jedoch geschieht dies nach festen Regeln. Die Änderung einer Anzahl von Molekülen einer Sorte ist verknüpft mit der Änderung der Anzahl anderer Sorten. Nicht behandelt wird ein Austausch von Wärme mit der Ruheenergie der Teilchen, d.h. ein Verschwinden von Teilchen unter Umwandlung in Wärme nach

$$dQ = -m_0 c^2 dN \quad (6.1)$$

wie dies die Absorption von Photonen darstellt. Der Grund dafür ist, daß solche Prozesse nicht stattfinden, eine Beobachtung, die durch die Erhaltungssätze der Leptonzahl und der Barionzahl zum Ausdruck gebracht wird. Diese Erhaltungssätze haben aber keine uneingeschränkte Gültigkeit /63, 64/. Tatsächlich wird die Möglichkeit des Zerfalls des Protons diskutiert /65/, wenn auch die Lebensdauer bei 10^{31} Jahren liegen soll. Jedenfalls gelten die genannten Erhaltungssätze nicht für die in der Astrophysik als "schwarze Locher" benannten Objekte. Nach einer Berechnung von Hawking /66/ senden diese Objekte selbst Strahlung aus,

die nicht nur Photonen, sondern auch Elementarteilchen wie Elektron, Positron, Proton, Neutron etc. beinhalten kann. Diese sogenannte Hawking-Strahlung hängt nur von den mit langreichweitigen Kräften verbundenen Ladungen Masse, Impuls, Drehimpuls, Coulombladung und magnetisches Moment ab, die das schwarze Loch vollständig charakterisieren /67/. Insbesondere hängt die Hawking-Strahlung nicht von der Anzahl von Barionen oder Leptonen ab, aus denen das schwarze Loch entstanden ist.

Die obigen Ausführungen sollten begründen, daß ein Austausch zwischen der Energie, die mit der Ruhemasse der Teilchen verbunden ist, und der thermischen Energie zwar sehr stark unterdrückt, aber nicht prinzipiell ausgeschlossen ist. Prozesse, bei denen die Teilchenzahl abnimmt und dafür die mittlere kinetische Energie der Teilchen steigt, könnten also stattfinden, ebenso wie solche, bei denen aus der thermischen Energie Elementarteilchenpaare entstehen. Ein Gleichgewichtszustand erfordert für nennenswerte Dichten von Teilchen der Ruhemasse m_0 Temperaturen in der Größenordnung $m_0 c^2 / k$. Für Elektron-Positron-Paare ergibt sich daraus eine Temperatur von etwa 10^9 K . Für Proton, Neutron und ihre Antiteilchen ergeben sich etwa 10^{12} K . Atome oder gar Moleküle sind offensichtlich in einem solchen Gleichgewichtszustand verhältnismäßig selten.

Die hier diskutierten Prozesse mögen auf den ersten Blick "entfernt" wirken. Es läßt sich jedoch mit Hilfe dieser Gedanken eine Brücke schlagen zwischen den Begriffen Temperatur und Chemisches Potential, wie sie in Kap. 2.2. und 2.7. für Strahlung definiert wurden und den in der Thermodynamik sonst üblichen Definitionen.

6.3 Hawking-Strahlung als Verallgemeinerung der Planck-Strahlung

Bei näherer Betrachtung des oben beschriebenen Gleichgewichts, fällt auf, daß ein solcher Zustand nicht auf Teilchen einer bestimmten Sorte beschränkt sein kann. Alle Teilchen mit kleinerer oder gleicher Masse werden ebenfalls vertreten sein, auch solche mit größerer Masse, wenn

auch selten. Im absoluten Gleichgewicht ist ein ungeladenes statisches System vollständig durch zwei Parameter bestimmt: z.B. Volumen und Gesamtenergie, d.h. Masse. Alle anderen thermodynamischen Parameter lassen sich daraus bestimmen. Insbesondere ist die Zusammensetzung aus Teilchen der Sorte i gegeben durch die Energiedichte u_i

$$du_i/de_i = \lambda(e_i)^{-3} (\exp(e_i/(kT)) \pm 1)^{-1} \quad (6.2)$$

wobei $\lambda(e_i)$ die Compton-Wellenlänge der Teilchen der Sorte i ist

$$\lambda(e_i) = h/P_i = hc / \sqrt{e_i^2 - (m_0 c^2)^2} \quad (6.3)$$

und e_i deren Gesamtenergie. Das Vorzeichen im Nenner von Gl.(6.2) ist "-" für Bosonen und "+" für Fermionen. Die gemeinsame Temperatur T ist bestimmt aus der Forderung, daß das Integral über die Energiedichte summiert über alle Teilchensorten die vorgegebene Energiedichte u ergibt.

$$u = \sum_i \int_0^\infty (du_i/de_i) de_i \quad (6.4)$$

Die Terme, die von Teilchen herrühren, deren Ruhemasse wesentlich größer ist als kT/c^2 , geben nur einen verschwindenden Beitrag in Gleichung (6.4). Daher muß die Plancksche Gleichung (2.5) entweder als allein den Photonanteil der Wärmestrahlung beschreibend oder als eine Näherung der Gl.(6.4) für "niedrige" Temperaturen unter $10^9 K$ angesehen werden.

Tatsächlich wurde für Hawking-Strahlung eine Spektralverteilung nach Gl.(6.2) aus der Quantenmechanik hergeleitet. Somit stellen sich schwarze Löcher als wahrhaft "schwarz" auch im thermodynamischen Sinne dar. Sie gehorchen auch dem Kirchhoffschen Satz. Hawking-Strahlung ist also "Schwarzkörperstrahlung" im strengsten Sinn.

In Gl.(6.2) ist das Chemische Potential aller Teilchensorten gleich Null. Der Begriff des Chemischen Potentials hat erst Sinn, wenn Erzeu-

gung und Vernichtung von Teilchen eingeschränkt sind. Ist dadurch die Teilchendichte und deren mittlere kinetische Energie entkoppelt, so wird üblicherweise die Temperatur benützt, um die Verteilung der ungeordneten kinetischen Energie zu beschreiben. Das Chemische Potential wird dann benötigt, um die Verteilung der Energie aus der Ruhemasse, d.h. die Teilchendichte zu beschreiben. Für Teilchen ohne Ruhemasse kann die Gesamtenergie nicht in einen kinetischen Teil und eine Ruheenergie aufgeteilt werden, zwischen denen kein Austausch stattfindet. Andererseits ist wegen der fehlenden Photon-Photon-Wechselwirkung der Austausch zwischen verschiedenen Spektralbereichen eingeschränkt. Daher macht eine spektrale Behandlungsweise Sinn, bei der Photonen verschiedener Energie als Teilchen verschiedener Sorte angesehen werden. Je nachdem, ob bei einem Energieaustausch die Energie oder die Teilchenzahl vorgegeben ist, kann eine Beschreibung der Teilchendichte durch die Temperatur oder durch das Chemische Potential vorteilhaft sein. Man sieht, daß der Grund für das "oder" in der fehlenden Ruhemasse liegt.

Bei festgehaltener Photonenzahl verliert der Begriff der Temperatur seinen Sinn. Das Chemische Potential von Photonen kann gleichermaßen auf jede Temperatur bezogen werden. Physikalisch bedeutet dies, daß bei fester Photonenzahl einem Thermometer keine Möglichkeit zum Energieaustausch mit monochromatischer Strahlung übrigbleibt, es also bei jeder Temperatur mit einer gegebenen monochromatischen Strahldichte im Gleichgewicht ist. Erst die Möglichkeit, durch Lumineszenz Energie zwischen verschiedenen Spektralbereichen unter Erhaltung der Gesamtzahl der Photonen auszutauschen, zeichnet eine Temperatur aus.

6.4 Zusammenfassung und Diskussion von Kap.6

Bei den üblicherweise in der Thermodynamik behandelten Systemen ist der Austausch zwischen der kinetischen Energie der Teilchen und deren Ruheenergie sehr stark gehemmt. Bei Photonen ist in Abwesenheit von Materie der Austausch von Energie zwischen den verschiedenen Spektralbereichen sehr schwach. Wie immer in solchen Fällen, wo kein Austausch zwischen

gewissen Bereichen stattfindet, läßt sich das System beschreiben, indem jedem Bereich seine eigenen thermodynamischen Variablen zugeordnet werden. Während für Strahlung die Temperatur auf die spektrale Dichte bezogen wurde, ist aus praktischen Gründen für andere Systeme die Temperatur auf die relative Verteilung der kinetischen Energie bezogen.

Für den Austausch von kinetischer Energie gibt es auch eine Beschränkung aus der Erhaltung des Gesamtimpulses. Somit erscheint es sinnvoll, für Systeme mit nicht verschwindendem Gesamtimpuls die Temperatur nur auf die Bewegung relativ zum Schwerpunkt zu beziehen. Für ein System von Elementarteilchen ergibt sich so eine Temperatur, die z.B. die mittlere kinetische Energie der Bewegung quer zur Hauptrichtung beschreibt. Eine Erhöhung der Luminosität bei fester Teilchenzahl entspricht also einer Temperaturerniedrigung.

Für ein System von Photonen, bei denen die Temperatur auf die spektrale Dichte bezogen ist, stellt eine Erhöhung derselben eine Erhöhung der Temperatur dar. Der am Anfang erwähnte scheinbare Widerspruch hat also seinen Ursprung in unterschiedlicher Betrachtungsweise. Dies zeigt sich besonders deutlich durch ein Gedankenexperiment. Man stelle sich vor, daß ein Elementarteilchenstrahl aus der Hawking-Strahlung eines schwarzen Lochs durch Herausfiltern der gewünschten Teilchen gewonnen wird. Will man nun eine höhere Luminosität, so benötigt man eine höhere Temperatur des schwarzen Lochs.

7. REALISATION EINES DIFFUSKONZENTRATORS

7.1. Die Komponenten eines Diffuskonzentrators

Nachdem in den Kapiteln 3 und 5 die thermodynamischen Möglichkeiten zur Konzentration diffuser Strahlung aufgezeigt wurden, soll hier das allgemeine Prinzip vorgestellt werden, nach dem ein Diffuskonzentrator realisiert werden kann. In Abb. 7.1. ist es schematisch dargestellt.

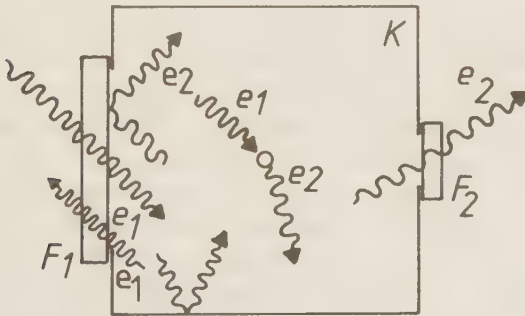


Abb. 7.1. Prinzip eines Diffuskonzentrators

Seine essentiellen Bestandteile sind:

- 1 Ein verspiegelter Kasten K mit einer Eintrittsöffnung und einer kleineren Austrittsöffnung.
- 2 Ein selektiver Filterspiegel F_1 vor der Eintrittsöffnung, der jeweils Photonen bestimmter Energie e_1 durchläßt und den Rest reflektiert.
- 3 Ein Mittel zur Frequenzänderung der Strahlung, welches Photonen der Energie e_1 in solche der Energie e_2 umwandelt.

Für letzteres kommt entweder ein Fluoreszenzfarbstoff in Frage, der thermisch an die Umgebung gekoppelt ist, oder ein selektiver Absorber-

Emitter, der thermisch isoliert ist. Damit können die beiden in Kapitel 3 behandelten Möglichkeiten, Konzentration mit Photonzählerhaltung und mit erhaltenem Gesamtstrahlungsfluß realisiert werden. Eine Photonenenergieverschiebung mit Hilfe thermischer Absorber wird zur Verbesserung des Wirkungsgrades photovoltaischer Umwandlung diskutiert /68-77/. Sie ist jedoch wegen unvollkommener Selektivität und notwendigerweise sehr hoher Temperaturen aus technischen Gründen nicht für die Realisierung eines Diffuskonzentrators geeignet /78/.

7.2. Funktionsweise

Strahlung der Energie e_1 tritt über den Filter F_1 in den verspiegelten Kasten ein. Sie wird absorbiert und in Strahlung der Energie e_2 umgewandelt. Diese Strahlung kann den Kasten nicht durch F_1 verlassen, und wird sich daher in dessen Innerem anreichern. Über die kleinere Öffnung kann sie bei einer höheren Strahldichte entnommen werden. Es ist wichtig einzusehen, daß die Energieverschiebung zur Konzentration notwendig ist. Würde die Photonenergie nicht verändert, so könnte die Strahldichte im Kasten nie höher sein als außerhalb, da andernfalls mehr Strahlung den Kasten verlassen würde als einfällt. Es ist auch nicht möglich, eine Strahlungsdiode zu realisieren, die Strahlung von der einen Seite durchläßt, aber gleichartige Strahlung von der anderen Seite reflektiert. Eine solche Strahlungsdiode wäre dem bekannten Maxwelldämon äquivalent und würde dem Zweiten Hauptsatz widersprechen. Ein Konzentrator, der direkt dem hier vorgestellten allgemeinen Prinzip folgt, wurde im Rahmen dieser Arbeit gebaut. Die genauere Beschreibung sowie die Darstellung der Messergebnisse folgen im nächsten Kapitel.

7.3. Der Fluoreszenzkollektor mit Totalreflexion

Schon 1951 wurde von Shurcliff /79/ ein Diffuskonzentrator mit Fluoreszenz und Totalreflexion beschrieben, zum Zweck, die Szintilla-

tionsstrahlung ionisierender Strahlung auf den Detektor zu konzentrieren. In der Folge wurde dieser Konzentrator auch als Möglichkeit solare Strahlung zu konzentrieren, diskutiert und in zahlreichen Arbeiten behandelt /80-94/.

Er besteht aus einer transparenten Platte aus Polymethylmethacrylat (PMMA), in das ein Fluoreszenzfarbstoff eingelagert ist. Strahlung, die über die Oberfläche einfällt, wird von dem Fluoreszenzfarbstoff absorbiert. Die fluoreszente Strahlung ist annähernd isotrop innerhalb der PMMA-Platte. Ein Teil davon (etwa 74%) hat einen Winkel zur Oberfläche, der größer ist als der Totalreflexionswinkel (ca. 42° für die Trennfläche PMMA-Luft) und kann daher nicht über diese Fläche austreten, sondern reichert sich an und wird zur Kante geleitet (Abb. 7.2.).

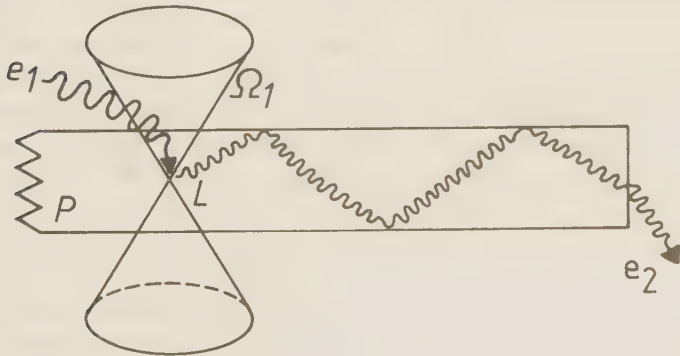


Abb.7.2. Prinzip des Fluoreszenzkonzentrators mit Totalreflexion. Strahlung der Energie e_1 wird von einem Fluoreszenzfarbstoff L in einer PMMA-Platte absorbiert und als Strahlung der Energie e_2 ausgesandt. Der Teil der Strahlung, der nicht innerhalb des Raumwinkels Ω_1 liegt, wird totalreflektiert und zur Kante geleitet.

Im Unterschied zum allgemeinen Prinzip, wie es in 7.1. vorgestellt wurde, scheint dieser Konzentrator keine selektiven Spiegel zu benötigen. Vielleicht ist dies der Grund dafür, daß von manchen Autoren nicht die grundsätzliche Bedeutung der Energieverschiebung für die Konzentration diffuser Strahlung erkannt wurde /93/. Man betrachte jedoch die Oberfläche, an der Totalreflexion stattfindet. Alle Strahlen, deren Richtung innerhalb des Raumwinkels Ω_1 (gemessen innerhalb des PMMA) liegen, können die Oberfläche passieren. Dazu gehört die gesamte einfallende Strahlung, aber nur etwa 26% der Fluoreszenzstrahlung. Die Strahlung, deren Richtung außerhalb von Ω_1 liegt, wird reflektiert, dazu gehört 74% der Fluoreszenzstrahlung. Insofern wirkt also die Totalreflexion wie ein selektiver Spiegel, der mittelbar über den Winkel zur Oberfläche die Strahlung nach der Photonenergie diskriminiert.

7.4. Technische Schwierigkeiten eines Diffuskonzentrators

Man bezeichnet das Verhältnis zwischen Eintrittsfläche und Austrittsfläche eines Konzentrators als geometrischen Konzentrationsfaktor G . Nun hat jeder reale Spiegel Verluste, also eine nicht vollständige Reflektivität $r < 1$. Aus diesem Grunde ist sein Wirkungsgrad $\eta < 1$ und die Flächenkonzentration K_f (siehe Kap.3.1) ergibt sich nach

$$K_f = G\eta \quad (7.1)$$

Für eine grobe Abschätzung soll vereinfachend angenommen werden, daß die Strahlung im Konzentrator isotrop und homogen ist. Unter dieser Voraussetzung ist der Wirkungsgrad aufgrund der Verluste durch unvollständige Reflexion

$$\eta = 1 - K_f(1-r) \quad (7.2)$$

Aus Gl.(7.1) und Gl.(7.2) ergibt sich für gegebenen geometrischen Konzentrationsfaktor G und gegebene Reflektivität r die Flächenkonzentration K_f und der Wirkungsgrad η

$$K_f = G / (1 + G(1-r)) \quad (7.3)$$

$$\eta = 1 / (1 + G(1-r)) \quad (7.4)$$

Die Konzentration erreicht im Limes $G \rightarrow \infty$ den maximalen Wert $K = 1/(1-r)$, während der Wirkungsgrad gegen Null geht. Da es sehr schwierig ist, eine Reflektivität größer als etwa 95%-97% zu realisieren, ist die Konzentration K_f auf 20-30 begrenzt. Bei der Reflexion an den Wänden des Kastens treten noch zusätzliche Verluste auf. Diese können jedoch dadurch reduziert werden, daß der Flächenanteil der verspiegelten Wände klein gehalten wird, so daß im Extremfall die gesamte Oberfläche des Konzentrators von Eintritts- und Austrittsöffnung gebildet wird.

Der Fluoreszenzkollektor mit Totalreflexion hat vom Prinzip her diese Schwierigkeit nicht. Zwar geht etwa 26% der Fluoreszenzstrahlung beim ersten Auftreffen auf die Oberfläche verloren, da sie nicht der Totalreflexionsbedingung

$$n \sin \vartheta < 1 \quad (7.5)$$

genügt, aber da die Totalreflexion ein verlustloser Prozeß ist, sollten die folgenden Reflexionen dies auch sein. In der Praxis treten allerdings verschiedene Verluste auf /86/. Die größten rühren daher, daß die Fluoreszenzfarbstoffe im allgemeinen eine Überlappung zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum haben, so daß es möglich ist, daß ein fluoreszentes Photon mehrmals absorbiert und anschließend emittiert wird. Dabei wird jedesmal seine Richtung geändert und somit ist für jede Reabsorption mit einem Verlust von 26% zu rechnen. Die Bedeutung der Reabsorption als wichtiger Hinderungsgrund für das Erreichen hoher Konzentrationen ist wohl bekannt und untersucht /93/. Große Anstrengungen werden gemacht mit dem Ziel, Fluoreszenzfarbstoffe zu entwickeln, bei denen diese Überlappung möglichst klein ist /88,94/. Außer der Suche nach besseren Farbstoffen sind jedoch noch folgende, in Kap.7.5 vorgestellten Ansätze denkbar.

7.5. Verbesserte Diffuskonzentratoren

7.5.1. Totalreflexion und Interferenzspiegel

Man stelle sich vor, daß die Eintrittsfläche eines Fluoreszenzkonzentrators mit Totalreflexion, wie er in Kap.7.3 beschrieben wurde, zusätzlich mit einem Interferenzspiegel versehen wird. Dadurch wird von der Fluoreszenzstrahlung, die durch die Oberfläche verlorengeht, weil sie außerhalb des Totalreflexionswinkels liegt, ein Anteil r dem Konzentrator wieder zugeführt, wobei r die Reflektivität des verwendeten Spiegels bei der Energie der Fluoreszenzstrahlung ist. Ein solcher Konzentrator wurde ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit realisiert und vermessen. Die Ergebnisse sind Kapitel 8 zu entnehmen.

Leider ist bei diesem Konzept nicht zu erwarten, daß die Verluste mit Hilfe des Interferenzspiegels um einen Faktor $1/(1-r)$ gesenkt werden. Der Grund dafür ist, daß die dem Kollektor wieder zugeführte Strahlung auch weiterhin (bis zur nächsten Reabsorption) außerhalb des Totalreflexionswinkels bleibt. Damit kommt sie nicht in den Genuß einer verlustfreien Leitung zum Rand. Außerdem bedarf diese Strahlung gerade wegen ihres kleinen Winkels zur Oberflächennormalen besonders vieler Reflexionen, um den Rand, d.h. die Austrittsfläche zu erreichen. Eine exakte Berechnung der zu erwartenden Verbesserung ist schwierig. Für die meisten praktischen Fälle sollte die folgende Abschätzung genügen.

Es sei angenommen, daß keine extrem hohen Strahldichten erreicht werden, so daß auch für die konzentrierte Strahlung ebenso wie für die einfallende Strahlung die Wiensche Näherung anwendbar ist. Der Konzentrator ist dann ein lineares System, d.h. die konzentrierte Strahlung ist proportional der einfallenden in Bestrahlungsstärke und Strahldichte. Es soll zunächst außer acht gelassen werden, daß die verlorengehende Strahlung eine niedrigere Photonenergie und deshalb eine geringere Absorptionswahrscheinlichkeit hat. Man betrachte nun einen Fluoreszenzkonzentrator mit Totalreflexion, dessen Verluste nur über die Oberfläche entstehen und im Verhältnis v zur einfallenden Strahlung stehen.

Man beachte, daß die verlustfreie Totalreflexion durch das Aufbringen eines dünnen Interferenzspiegels nicht beeinflußt wird. Unabhängig vom Brechungsindex der aufgetragenen Schicht ist der Grenzwinkel im PMMA durch Gl.(7.5) gegeben.

Nach Aufbringen eines Interferenzfilters "sieht" der Konzentrator eine Bestrahlungsstärke, die um den Faktor

$$(1+vr+vr^2+\dots)=1/(1-vr) \quad (7.6)$$

erhöht ist. Somit ist zu erwarten, daß durch den Interferenzfilter sowohl der Konzentrationsfaktor als auch der Wirkungsgrad um maximal einen Faktor $1/(1-vr)$ erhöht wird. Tatsächlich wird die Verbesserung kleiner ausfallen, weil mit jeder Reabsorption die Photonenergie geringer wird und damit die Wahrscheinlichkeit für eine weitere Reabsorption ebenfalls sinkt. Die Reflektivität der Interferenzfilter wird aber im allgemeinen nicht hoch genug sein, um Photonen, deren Bewegungsrichtung außerhalb von Ω_1 liegt, zum Rand zu leiten. Außerdem können solche Photonen den Konzentrator im allgemeinen nicht über den Rand verlassen, weil sie hier totalreflektiert werden. Deshalb kann der Wirkungsgrad nicht höher werden als 74%.

7.5.2 Orientierte Farbstoffmoleküle

Eine Orientierung der Farbstoffmoleküle im Fluoreszenzkonzentrator mit Totalreflexion wäre eine weitere Möglichkeit, die Verluste, die mit der Überlappung zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum verbunden sind, zu vermindern. Auf diese Möglichkeit hat auch Zastrow hingewiesen /86/. Die Idee dabei ist folgende: Absorption und Emission finden innerhalb des Farbstoffmoleküls an Bindungen statt, die den Charakter eines Dipols haben. Sie sollten daher eine Richtungsabhängigkeit

$$dW/d\Omega \sim (\sin\vartheta)^2 \Rightarrow dW \sim (\sin\vartheta)^3 d\vartheta \quad (7.7)$$

haben, wobei W die Wahrscheinlichkeitsdichte für die Emission in eine bzw. Absorption aus einer bestimmten Richtung darstellt und ϑ der Winkel zwischen dieser Richtung und der Dipolachse ist. Wegen der Energieverschiebung ist zu erwarten, daß Absorption und Emission an verschiedenen Bindungen stattfinden, die im allgemeinen nicht parallel sind.

Gelänge es nun, die Farbstoffmoleküle bei ihrer Einbettung in die PMMA-Matrix so zu orientieren, daß der Absorptionsdipol parallel zur Einfallfläche und der Emissionsdipol senkrecht zu dieser steht, dann hätte dies im wesentlichen zwei Auswirkungen:

A) Der Verlust, der bei jeder Emission auftritt, dadurch, daß ein Teil der Strahlung nicht die Bedingung für Totalreflexion erfüllt, wäre geringer, weil die emittierte Strahlung nun nicht mehr isotrop ist. Der pro Emission zu erwartende Verlust V_0 bei orientierten Molekülen berechnet sich als

$$V_0 = \int_0^{\pi/2} (\sin\vartheta)^3 d\vartheta / \int_0^{\pi/2} (\sin\vartheta)^3 d\vartheta = 1 - \cos\vartheta_g - (\sin\vartheta_g)^2 \cos\vartheta_g / 2 \quad (7.8)$$

Für eine Matrix aus PMMA ergibt sich damit 9% im Fall von orientierten Molekülen. Dies entspricht einer Verringerung des Totalreflexionsverlustes nach jeder Emission etwa um den Faktor Drei.

B) Die Wahrscheinlichkeit für die Reabsorption wird verringert, dadurch daß Absorptions- und Emissions-Dipol senkrecht zueinander stehen. Der Faktor F_2 , um den diese Wahrscheinlichkeit kleiner ist als im Fall von statistisch orientierten Dipolen, ist

$$F_2 = 3/2 \int_0^{\pi/2} (\sin\vartheta)(\cos\vartheta)^2 d\vartheta / \int_0^{\pi/2} (\sin\vartheta)^3 d\vartheta = 0.3 \quad (7.9)$$

d.h. die Reabsorptionswahrscheinlichkeit ist weniger als ein Drittel der ursprünglichen.

Die Orientierung der Moleküle verspricht also erhebliche Verbesserungen zu bewirken. Daher erscheinen detaillierte Untersuchungen, wie eine

Orientierung von Molekülen zu erreichen ist, lohnend.

7.5.3 Stimulierte Emission - der Farbstofflaser

Einen bereits realisierten Diffuskonzentrator mit praktisch unendlicher optischer Konzentration stellt jeder Farbstofflaser dar. Die von einem Laser ausgesandte kohärente Strahlung hat praktisch unendliche Strahldichte und kann deshalb mit einer Linse beliebig gut fokussiert werden. Zwar wird ein Farbstofflaser meist mit kohärenter Strahlung angeregt, aber prinzipiell ist er nicht sensitiv auf die Richtung der einfallenden Strahlung und arbeitet bei gleicher Bestrahlungsstärke ebensogut mit diffuser Strahlung.

Durch die hohe Strahldichte ist der Laser in extremem Maße nichtlinear, die stimulierte Emission tritt ab einer Schwelle der Bestrahlungsstärke ein. Dieser plötzliche Beginn ist ein Phasenübergang. Die Schwelle für die stimulierte Emission liegt üblicherweise bei relativ hohen Bestrahlungsstärken. Deshalb wird der Laser auch nicht als Konzentrator angesehen, d.h. weniger zur Erhöhung der Bestrahlungsstärke eingesetzt, als zur Erzeugung kohärenter Strahlung. Die Schwelle, ab der stimulierte Emission eintritt, hängt im wesentlichen von strahlungslosen Verlusten ab, die nicht thermodynamisch notwendig sind. Es gibt Bemühungen, diese Schwelle soweit herabzusetzen, daß ein solargepumpter Laser möglich wird /95-98/. Der Farbstofflaser kann also auch angesehen werden als ein Diffuskonzentrator mit Fluoreszenz. Die fluoreszente Strahlung ist nicht isotrop, sondern durch Stimulierung hochgradig gerichtet. Die Existenz des Lasers ist ein Beweis für die Möglichkeit unbeschränkter Konzentration, wie sie in Kapitel 3.4.2 hergeleitet wurde. Seine breite Anwendung unterstreicht die Wichtigkeit der Konzentration diffuser Strahlung.

8. MESSUNGEN AM DIFFUSIONSKONZENTRATOR

8.1. Versuchsaufbau

Ein Konzentrator wurde direkt nach dem in Kapitel 7.1 vorgestellten Prinzip aufgebaut. Abb. 8.1 zeigt eine Skizze. Mit Hilfe eines doppelten Messingrahmens (HR und HV) als Halterung werden zwei quadratische selektive Interferenzspiegel SH und SV der Abmessungen 200mm x 200mm gegen eine U-förmige Dichtung gepreßt. Zwischen den beiden Spiegeln entsteht dadurch ein Hohlraum von 170mm x 170mm, dessen Dicke durch Verwendung verschiedener Dichtungen variiert werden konnte. Der vordere Filter-Spiegel dient als Eintrittsöffnung. Die Austrittsöffnung stellt die dem Innenraum zugewendete Seite der Dichtung dar, welche schwarz ist, sowie die obere freie Kante, an der gemessen wurde. Der hintere Spiegel wurde mit einer Aluminiumfolie hinterlegt. Die fluoreszente Strahlung wird von dem Spiegel reflektiert, da dieser mit ca. 95% in diesem Spektralbereich eine bessere Reflektivität als Aluminium hat. Die Aluminiumfolie dient zur einmaligen Reflexion der einfallenden Strahlung, wodurch ihr Weg durch den Farbstoff verdoppelt wird. Dies erlaubt entweder eine bessere Absorption oder eine Verringerung der Farbstoffkonzentration und damit der mit der Reabsorption verbundenen Verluste oder eine Kombination aus beidem. Als Interferenzspiegel wurden zwei gleiche dichroitische Spiegel der Fa. Schott verwendet (Type 314). Obwohl es nicht notwendig ist, auf der Rückseite einen gleichen Spiegel zu verwenden, geschah dies erstens, um die Interpretation der Ergebnisse zu erleichtern, zweitens, weil im wesentlichen die Reflexionsverluste von dem Spiegel mit der geringeren Reflektivität bestimmt werden. Der Konzentrator ist also als Sandwich aufgebaut, bestehend in Reihenfolge aus

- Alufolie
- hinterer Spiegel
- Dichtung
- vorderer Spiegel

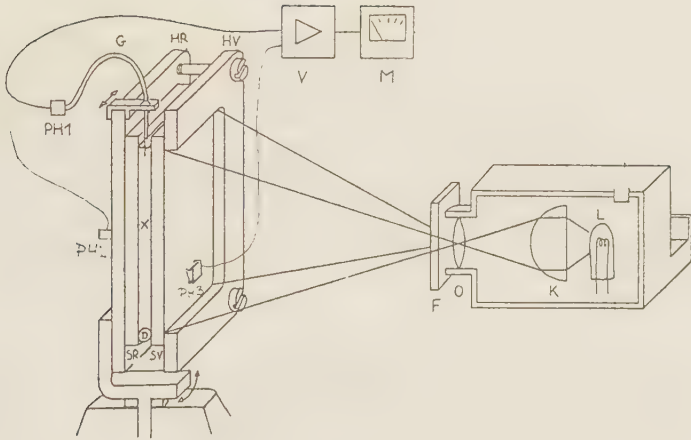


Abb. 8.1 Skizze der Versuchsanordnung HR/VR=hinterer/vorderer Rahmen, L=Lampe, F=Filter, SR/SV=hinterer/vorderer Spiegel, D=Dichtung, G=Lichtleitfaser, PH1-3=Photodioden, V=Verstärker, M=Messinstrument

Im Raum zwischen den Spiegeln wurde der Fluoreszenzfarbstoff entweder in Form einer Lösung in Ethanol oder in Form einer farbstoffdotierten PMMA-Platte eingebracht (PMMA=Polymethylmethacrylat, Trivialname Plexiglas). Letzteres diente zur Realisation eines Konzentrators mit Totalreflexion und Interferenzspiegel.

Der gesamte Konzentrator inklusive Messingrahmen war zweiachsig drehbar; einmal um eine vertikale Achse, um den Einfallswinkel variieren zu können (die spektrale Reflektivität der Spiegel sowie die Länge des Weges der einfallenden Strahlung durch den Farbstoff hängen vom Einfallswinkel ab), außerdem um eine horizontale Achse, die senkrecht zur Konzentratorebene steht, um den Farbstoff besser entleeren zu können. Auf der Rückseite des Konzentrators war eine Photodiode (BPX 65) zur Referenz angebracht (PH2), die durch Drehung um 180° in die Strahlung geschwenkt werden konnte, um die Konstanz der Einstrahlung zu prüfen.

Als Strahlungsquelle diente ein handelsüblicher Diaprojektor. Dessen nichtsphärischer Kondensor K erlaubte nach sorgfältiger Justierung der Lampe eine genügend gleichmäßige Ausleuchtung des Konzentrators, bei gleichzeitig ausreichender Bestrahlungsstärke. Vor dem Objektiv wurde eine Halterung gebaut, in der Linienfilter ($\varnothing=50\text{mm}$) angebracht werden konnten, um den Konzentrador monochromatisch zu bestrahlen. Die Bestrahlungsstärke in der Konzentratorebene war in der Größenordnung $40\text{--}80\text{mW/m}^2$.

Als Sensor diente eine Lichtleiter-gekoppelte Si Photodiode PH1 der Fa. Laser Components. Der Lichtleiter G konnte mit Hilfe einer Halterung an verschiedenen Punkten der oberen Kante des Konzentrators fixiert werden, so daß das freie Ende in die Farbstofflösung eintauchte. Die Richtung des Lichtleiters war immer senkrecht zur Kante in Konzentratorebene. Nach Angaben des Herstellers beträgt der Durchmesser des Kerns $400\pm 0,03\mu\text{m}$ und die numerische Apertur $a=0,53$. Dies entspricht einem mittleren Öffnungswinkel von 64° in Luft bzw. 46° in Ethanol. Aus der numerischen Apertur kann der Richtungsbereich R berechnet werden.

$$R = a^2 \pi \quad (8.1)$$

Es ergibt sich $R=0.88$ und damit eine Ausdehnung des Strahlenbündels, welches auf die Zelle geleitet wird von $B=0,111\pm 0,001\text{mm}^2$. Der Kurzschlußstrom (0 bias) der Photodiode PH1 in der Größenordnung von einigen pA wurde vom Verstärker V verstärkt und mit einem Digitalvoltmeter M gemessen. Der Verstärker wurde im Rahmen eines Praktikums von W.Spirkel gebaut und zusammen mit dem Sensor vermessen /99/.

Direkt vor dem Konzentrador konnte eine Milchglasscheibe als Diffusor angebracht werden, um die Konzentration unter diffuser Bestrahlung messen zu können. Um in diesem Fall die diffuse Bestrahlungsstärke messen zu können, wurde auf die Vorderseite des Filters eine kleine ($2\text{mm}\times 2\text{mm}$) Photodiode (PH3) aufgebracht, die im wesentlichen im ganzen Halbraum empfindlich ist.

8.2 Eichung

8.2.1 Gleichmäßigkeit der Bestrahlung

Zunächst wurde, nach Justierung der Projektorlampe, die Gleichmäßigkeit der Bestrahlungsstärke über der Eingangsfläche des Konzentrators gemessen. Dazu wurde ein Lochraster (Abstand 30mm) von der Größe des Konzentrators hergestellt und mit einer Photozelle vermessen. Das Ergebnis ist in Abb. 8.2 dargestellt.

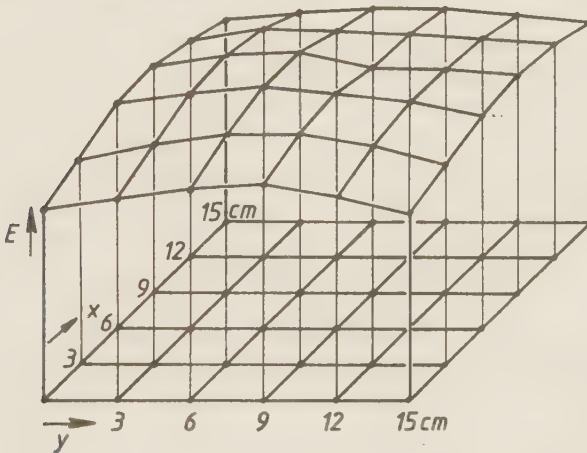


Abb 8.2 Verteilung der Bestrahlungsstärke E über der Konzentratorfläche in willkürlichen Einheiten

Da diese Photozelle nicht geeicht wurde, sind die Messungen in willkürlichen Einheiten angegeben. Durch numerische Integration nach Simpson wurde daraus die mittlere Bestrahlungsstärke berechnet. Das Verhältnis V_1 zwischen der mittleren Bestrahlungsstärke und der Bestrahlungsstärke in der Mitte, am Ort der Referenzmessung, beträgt

$$V_1 = 1,085 \pm 0,01$$

(8.2)

8.2.2. Empfindlichkeitsverhältnis der Sensoren

Da die Bestrahlungsstärke der einfallenden Strahlung mit der Referenzdiode PH2 gemessen wurde, die Bestrahlungsstärke der Fluoreszenzstrahlung aber mit der Lichtleiter-gekoppelten Photodiode PH1, wurde das Verhältnis V_2 der Empfindlichkeiten (Signal/Bestrahlungsstärke) dieser beiden Sensoren für direkte senkrechte Strahlung bei verschiedenen Photonenergien gemessen. Dieses Verhältnis ist in Abb. 8.3 gezeigt.

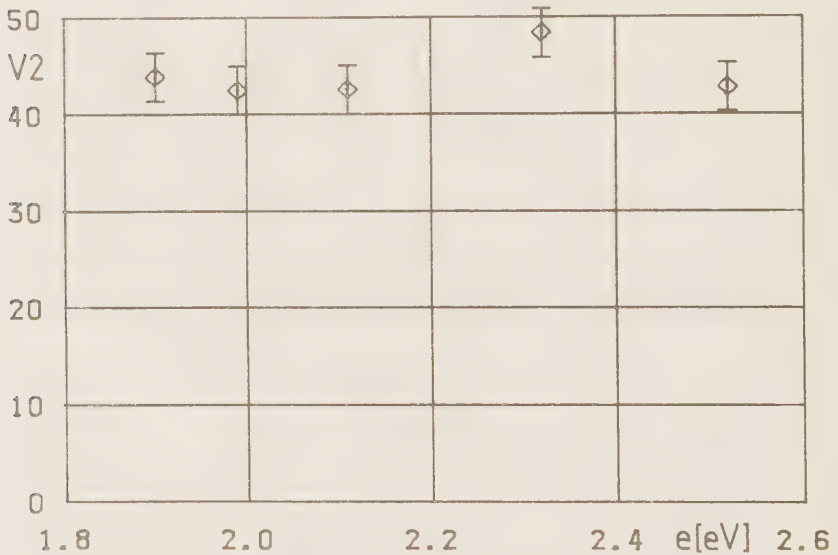


Abb. 8.3 Verhältnis der Empfindlichkeiten von PH2 und PH1 für direkte senkrechte Strahlung V_2 verschiedener Photonenergie.

Es zeigt sich im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Abhängigkeit dieses Verhältnisses von der Photonenergie. Die fluoreszente Strahlung hat eine Photonenergie im Bereich von 1,99eV, das entspricht einer Wellenlänge von 622nm. Für diese Strahlung hat das gemessene Verhältnis den Wert

$$V_2 = 41,2 \pm 2,0$$

(8.3)

8.2.3 Richtungsbereich des Sensors PH1

Wegen der annähernden Isotropie der Fluoreszenz ist anzunehmen, daß die konzentrierte Strahlung innerhalb der Lösung diffus ist. Eine geringe beobachtete Anisotropie für Farbstoffe in fester Matrix /86/ sollte in flüssiger Lösung wegen der geringeren Viskosität deutlich kleiner sein. Der Lichtleiter leitet aber nur Strahlung, deren Einfallswinkel innerhalb eines bestimmten Bereichs liegt, so daß der Sensor PH1 nur einen Teil der auf die Querschnittfläche des Lichtleiters einfallenden diffusen Strahlung sieht. Um diesen Anteil zu bestimmen, wurde die Empfindlichkeit des Sensors PH1 in Abhängigkeit vom Einfallswinkel gemessen. Dabei wurde angenommen, daß die Bestrahlungsstärke proportional zum Cosinus des Einfallswinkels ist. Der Einfallswinkel wurde in zwei senkrechten Ebenen, die die Flächennormale enthalten, in beiden Richtungen variiert und jeweils der Mittelwert aus den vier Messwerten genommen. Abb. 8.4 zeigt das Verhältnis der Empfindlichkeit für schräg einfallende Strahlung bezogen auf die Empfindlichkeit für senkrechten Einfall (v_3) in Abhängigkeit vom Einfallswinkel ϑ .

Daraus läßt sich durch Integration über den Richtungsbereich (siehe Kap. 2.1) das Verhältnis V_3 der Empfindlichkeit von PH1 für direkte senkrecht einfallende Strahlung zur Empfindlichkeit desselben Sensors für diffuse Strahlung berechnen. Dieses Verhältnis ist auch gleichzeitig das Verhältnis des Richtungsbereichs des Halbraums π , zum mittleren vom Sensor gesehenen Richtungsbereich R_1

$$V_3 = \pi / R_1 \quad (8.4)$$

Daraus läßt sich unter der Annahme von axialer Symmetrie der mittlere effektive Öffnungswinkel $\bar{\vartheta}$ des Sensors berechnen.

$$\bar{\vartheta} = 2 \arcsin(\sqrt{1/V_3}) \quad (8.5)$$

Die numerische Integration nach Simpson der Werte aus Abb. 8.4 ergab für V_3 den Wert

$$V3=3,5\pm0,2$$

(8.6)

Daraus ergibt sich für den mittleren Öffnungswinkel in Luft ein Wert

$$\bar{\vartheta}=64,9^{\circ}\pm1,3^{\circ}$$

(8.7)

Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem vom Hersteller angegebenen (64°).

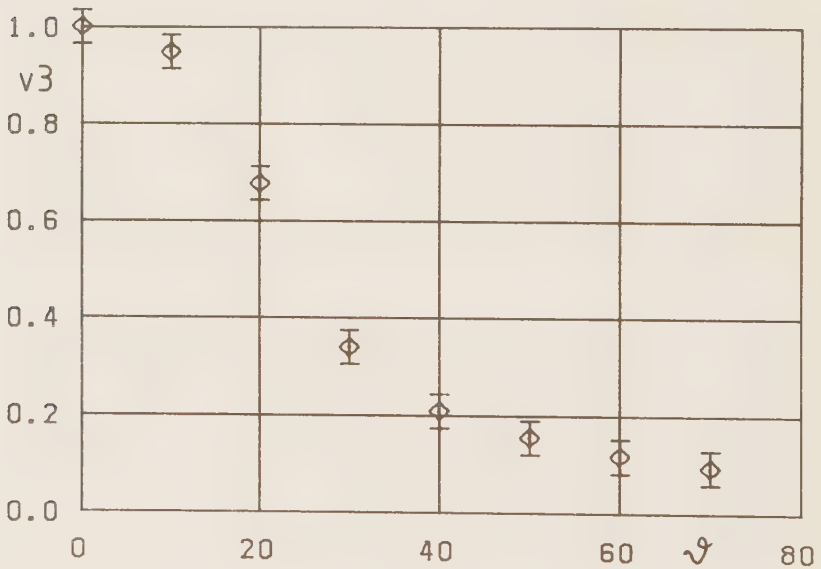


Abb. 8.4 Abhängigkeit der Empfindlichkeit von PH1 vom Einfallswinkel bezogen auf die Empfindlichkeit für senkrechten Einfall (v_3).

8.2.4 Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Photonenergie

Die Empfindlichkeit des Referenzsensors PH2 hängt von der Photonenergie ab. Dies muß ebenfalls bei der Berechnung des Konzentrationsverhältnisses berücksichtigt werden. Es wurde auf die Angaben des Herstellers zurückgegriffen. Abb. 8.5 zeigt den Quantenwirkungsgrad sowie die Empfindlichkeit der verwendeten Photodiode BPX 65. Die Photonenergie der konzentrierten Strahlung e_2 wurde näherungsweise als $e_2=1,9\text{eV}$ (600nm) angenommen. Das Emissionsspektrum von Rhodamin B erstreckt sich zwar zu höheren Energien, jedoch bleiben wegen der Reabsorption nur die Anteile außerhalb des Absorptionsspektrums übrig /100/. Das Verhältnis V4 zwischen der Empfindlichkeit von PH2 bei der Energie e_1 und der Empfindlichkeit e_2 ergibt sich aus Abb.8.5:

$$V4=0,69\pm0,05 \text{ für } e_1=2,52\text{eV} \quad (8.8)$$

$$V4=0,83\pm0,05 \text{ für } e_1=2,29\text{eV} \quad (8.9)$$

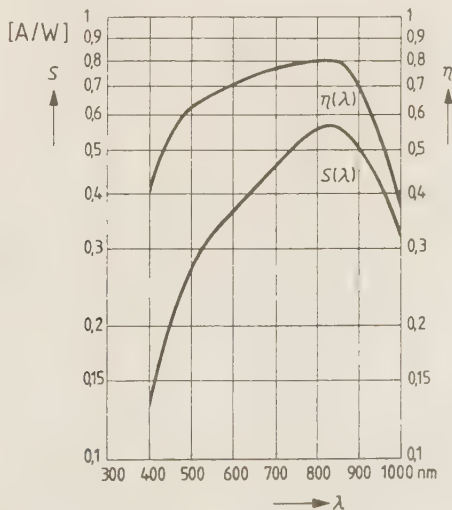


Abb.8.5 Quantenwirkungsgrad η und Empfindlichkeit S in A/W von PH2 in Abhängigkeit von der Wellenlänge nach Angaben des Herstellers

8.3 Messungen mit dem Diffuskonzentrator mit Interferenzspiegel

8.3.1 Auslegung des Konzentrators

Um eine möglichst gute Konzentration mit Hilfe eines Systems, wie es in den Abschnitten 7.1 und 8.1 beschrieben wurde, zu erzielen, ist es sehr wichtig, die spektrale Charakteristik der verwendeten Interferenzspiegel, das Absorptions- und Emissionsspektrum des Farbstoffs und die Photonenergie der zu konzentrierenden Strahlung sorgfältig aufeinander abzustimmen. Da nun keine große Anzahl fein abgestufter Interferenzspiegel und Farbstoffe zur Verfügung stand um diese Abstimmung empirisch vorzunehmen, wurde eine Kombination nach folgenden Gesichtspunkten aus- gesucht:

- Der Farbstoff sollte hohen Quantenwirkungsgrad haben. Überlappung zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum sind bei Verwendung im Konzentrator mit Interferenzspiegel nicht sonderlich schädlich. Als unkomplizierter (billiger, ungiftiger, beständiger) Farbstoff mit diesen Eigenschaften wurde Rhodamin B gewählt. Abb. 8.7 zeigt das Absorptions- und Emissionsspektrum von Rhodamin B in Ethanol.
- Die selektiven Spiegel sollten die einfallende Strahlung transmittieren, die Fluoreszenzstrahlung aber reflektieren, wobei eine gute Reflexion wichtiger ist als eine gute Transmission. Optische Planheit ist nicht erforderlich. Es wurden dichroitische Spiegel der Fa. Schott (Type 314) verwendet. Abb. 8.6 zeigt die Transmissivität und die Reflektivität der Spiegel. Die Absorptivität im betrachteten Spektralbereich ist vernachlässigbar (<2%).
- Die Photonenergie der verwendeten monochromatischen Strahlung sollte gut absorbiert werden. Da aber das Maximum der Absorptivität schon im Bereich geringer Transmissivität der Interferenzspiegel liegt, soll die Photonenergie der einfallenden Strahlung zwischen der Kante des Spiegels und dem Absorptionsmaximum liegen. Für die Messung wurde mit Hilfe geblockter Linienfilter der Fa. Balzers mit einer Transmis-

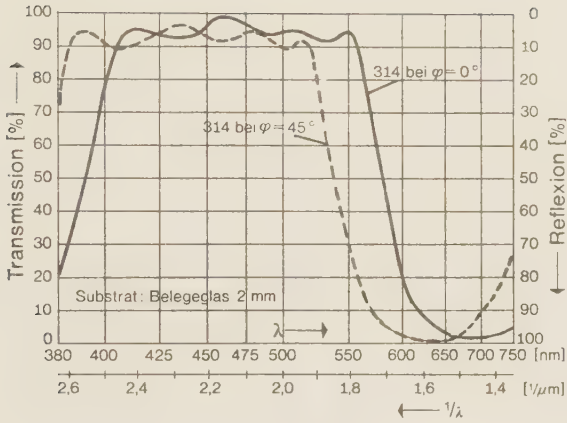


Abb. 8.6 Transmissivität und Reflektivität der selektiven Spiegel

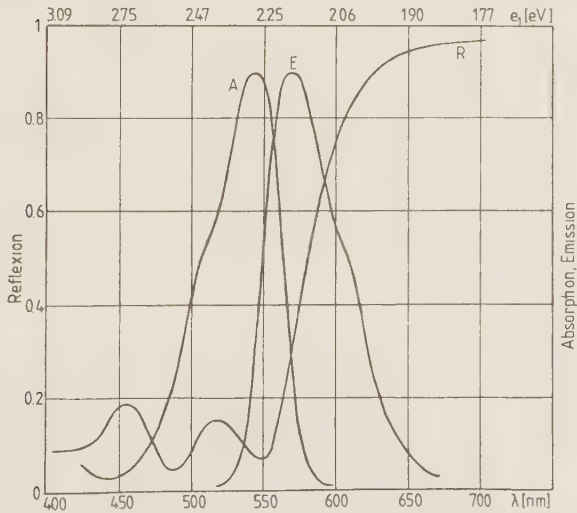


Abb. 8.7 Absorptionsspektrum A und Emissionsspektrum E von Rhodamin B in Ethanol sowie Reflektivität der selektiven Spiegel R

sionslinie bei $e_f=2,29\text{eV}$ (539nm) bzw. $2,52\text{eV}$ (491nm) Strahlung aus dem Spektrum der Lampe herausgefiltert. Die optische Dichte des Farbstoffs sollte so sein, daß zwar ein nennenswerter Teil der einfallenden Strahlung in der Dicke des Konzentrators absorbiert wird, daß aber die Absorptionslänge für die Fluoreszenzstrahlung nicht sehr viel kürzer ist als die linearen Abmessungen des Konzentrators.

- Es ist zu beachten, daß sich generell die Kante von Interferenzspiegeln mit höheren Einfallswinkeln zu höheren Photonenergien verschiebt. Dieser Effekt hat zur Folge, daß bei einfallenden Photonenergien, die nur wenig über der Kante liegen, der Konzentrator Strahlung mit hohem Einfallswinkel nicht "sieht". Abb.-8.8 zeigt die relative Verschiebung der Kante mit dem Einfallswinkel nach Angaben des Herstellers. Aus diesem Grund sollte die Energie der einfallenden Strahlung deutlich über der Kante des Filters liegen, aber dabei noch innerhalb des Absorptionsbereichs des Farbstoffs sein.

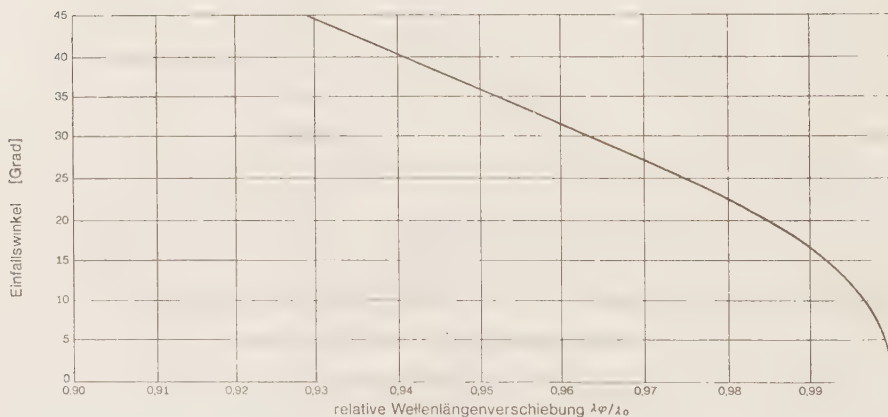


Abb 8.8 Relative Verschiebung der Filterkante nach Angaben des Herstellers

8.3.2. Gemessener Konzentrationsfaktor für direkte Strahlung in Abhängigkeit vom Einfallswinkel

Mit der im vorigen Kapitel beschriebenen Auslegung wurde der Konzentrationsfaktor für direkte Strahlung in Abhängigkeit vom Einfallswinkel gemessen. Der Konzentrationsfaktor K_f wurde aus dem gemessenen Signalverhältnis KS von PH1 und PH2 bestimmt, wobei das Signal von PH2 bei senkrechtem Einfall bestimmt wurde und erst für die Messung des Signals von PH1 der Konzentrator um den Winkel ϑ aus der Strahlrichtung herausgedreht wurde. Dabei wurden die in Kapitel 8.2 beschriebenen Faktoren $V1$ bis $V4$ berücksichtigt, sowie die Abnahme der Bestrahlungsstärke proportional zum Cosinus des Einfallswinkels aufgrund der Geometrie:

$$K_f = KS \cdot V1 \cdot V2 \cdot V3 \cdot V4 / \cos \vartheta \quad (8.10)$$

Die Abbildungen 8.9 bis 8.14 zeigen die Konzentration in Abhängigkeit vom Einfallswinkel bei einer einfallenden Photonenergie von 2,29eV für verschiedenen Farbstoffgehalt cf von Rhodamin B in Ethanol. Man erkennt auf allen Kurven einen starken Abfall für Winkel größer als etwa 30° . Dieser Abfall kann mit der Verschiebung der Kante des Spiegels erklärt werden (siehe Abb. 8.7 und 8.8).

Bei senkrechtem Abfall liegt diese Kante bei 2,25eV (550nm). Nach Abb. 8.8 ist zu erwarten, daß ab einem Einfallswinkel von etwa 27° die verwendete Strahlung von 2,29eV immer weniger in den Konzentrator eindringen kann.

Aus jeder der Kurven der Abb. 8.7 bis 8.14 läßt sich durch numerische Integration über den Richtungsbereich die zu erwartende Konzentration desselben Konzentrators für diffuse Bestrahlung der gleichen Photonenergie berechnen. Abb. 8.15 zeigt die so berechnete Konzentration diffuser Strahlung in Abhängigkeit vom Farbstoffgehalt cf in g/m^2 .

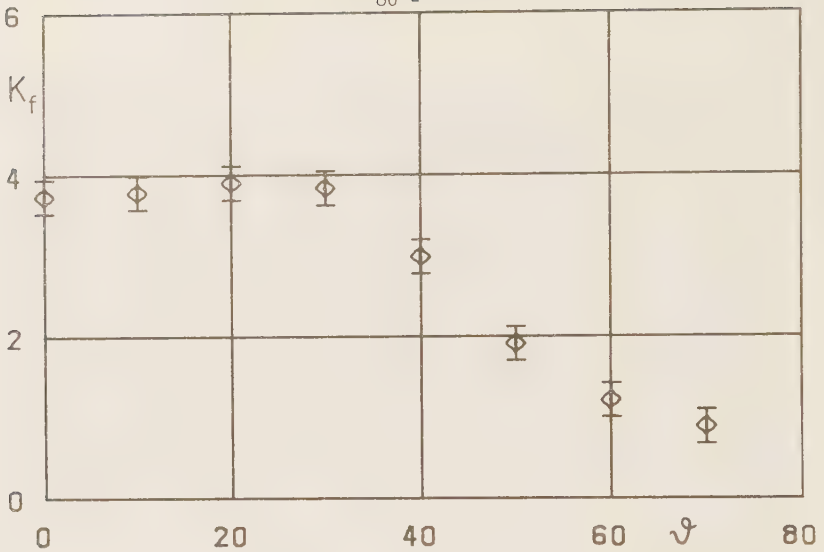


Abb.8.9 Gemessene Konzentration für direkte Strahlung in Abhängigkeit vom Einfallswinkel ψ . $e_1=2,29\text{eV}$ (539nm), $cf=16\text{mg/m}^2$.

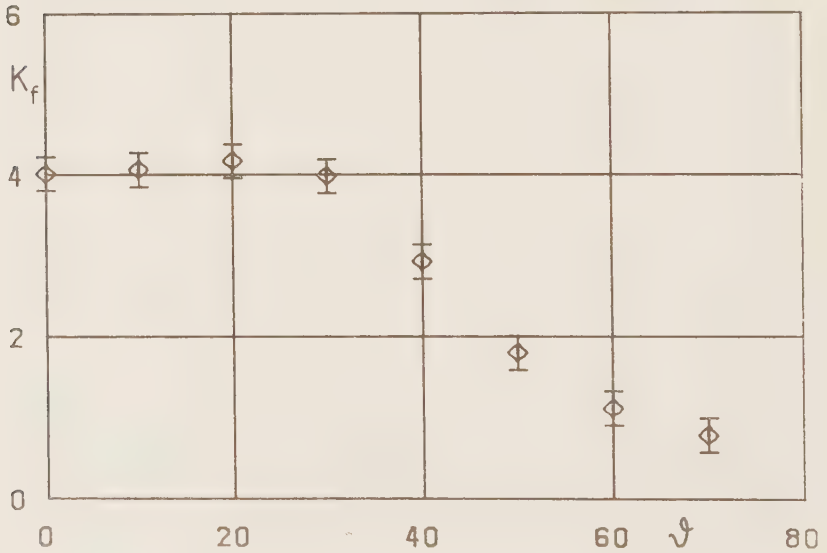


Abb.8.10 Gemessene Konzentration für direkte Strahlung in Abhängigkeit vom Einfallswinkel ψ . $e_1=2,29\text{eV}$ (539nm), $cf=32\text{mg/m}^2$.

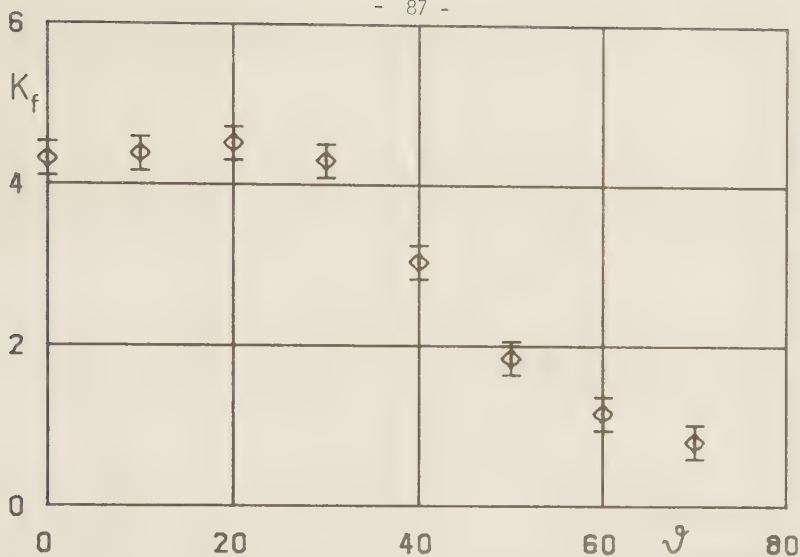


Abb.8.11 Gemessene Konzentration für direkte Strahlung in Abhängigkeit vom Einfallswinkel ϑ . $e_1=2,29\text{eV}$ (539nm), $cf=64\text{mg/m}^2$.

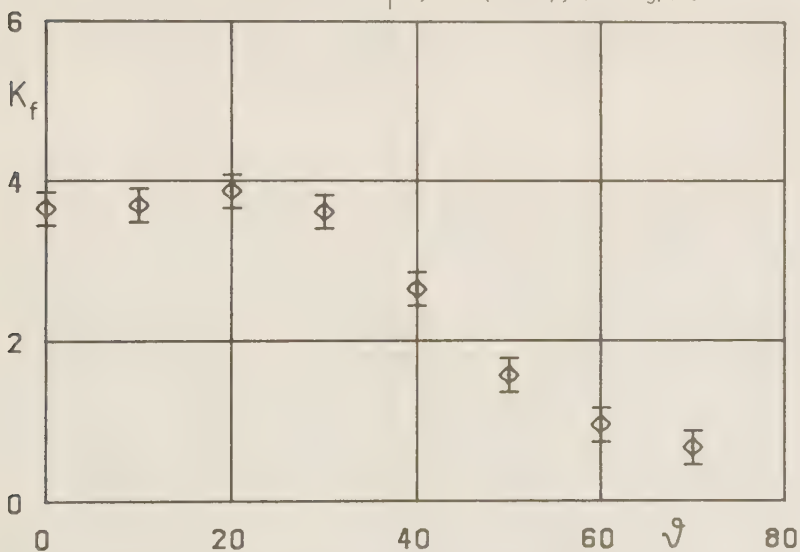


Abb.8.12 Gemessene Konzentration für direkte Strahlung in Abhängigkeit vom Einfallswinkel ϑ . $e_1=2,29\text{eV}$ (539nm), $cf=128\text{mg/m}^2$.

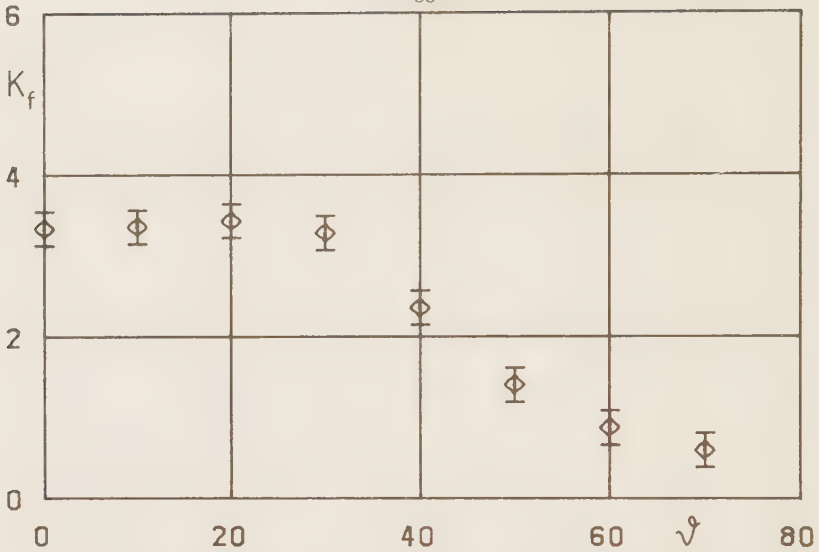


Abb.8.13 Gemessene Konzentration für direkte Strahlung in Abhängigkeit vom Einfallswinkel ψ . $e_1=2,29\text{eV}$ (539nm), $cf=256\text{mg/m}^2$.

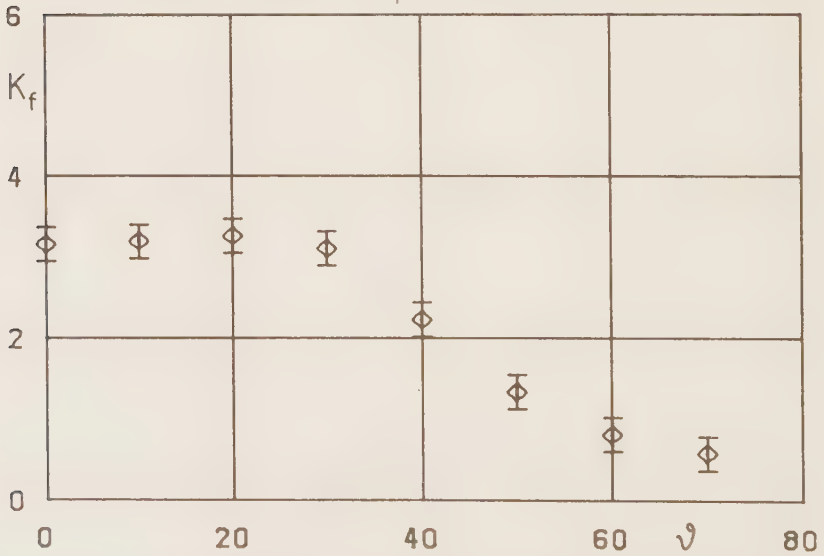


Abb.8.14 Gemessene Konzentration für direkte Strahlung in Abhängigkeit vom Einfallswinkel ψ . $e_1=2,29\text{eV}$ (539nm), $cf=500\text{mg/m}^2$.

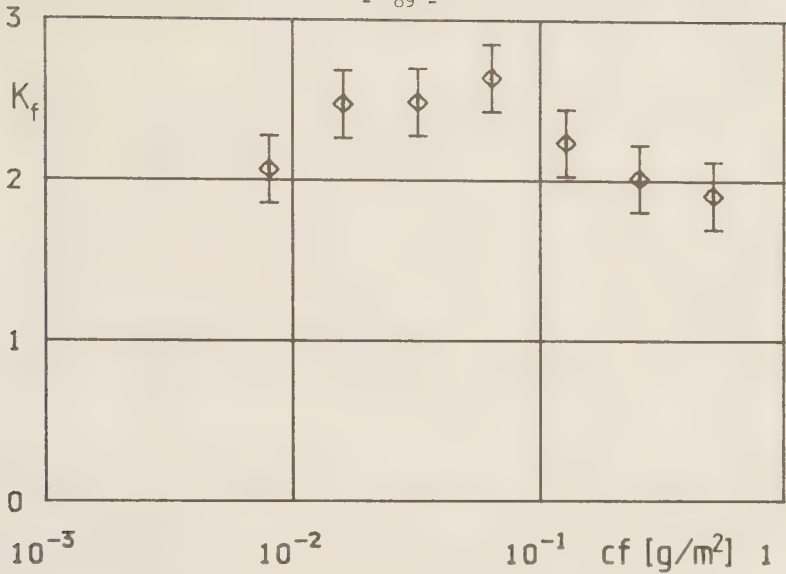


Abb. 8.15 Konzentration diffuser Strahlung in Abhängigkeit vom Farbstoffgehalt cf in g/m^2 für eine Photonenergie $e_1=2,29\text{eV}$ (539nm), berechnet aus der gemessenen Konzentration in Abhängigkeit vom Einfallswinkel.

Man sieht, daß die Konzentration für diffuse Einstrahlung nur etwa 2/3 der jeweiligen Konzentration für direkten Einfall unter kleinem Winkel beträgt. Der Grund dafür ist, daß bei der Integration über den Richtungsbereich die Einfallsrichtung um 45° am stärksten gewichtet wird (siehe Gleichung 2.1). Die Verschiebung der Filterkante wirkt sich damit nachteilig aus. Aus diesem Grunde wurden Messungen mit der einfallenden Photonenergie von 2,52eV (dies entspricht einer Wellenlänge von 491nm) durchgeführt. Aus Abb. 8.8 ist zu entnehmen, daß diese Strahlung bis zu hohen Einfallswinkeln von über 50° den Eingangsfilter passieren sollte.

In den Abbn. 8.16 bis 8.22 ist die Konzentration in Abhängigkeit vom Einfallswinkel für eine Photonenergie von 2,52eV für verschiedenen Farbstoffgehalt an Rhodamin dargestellt.

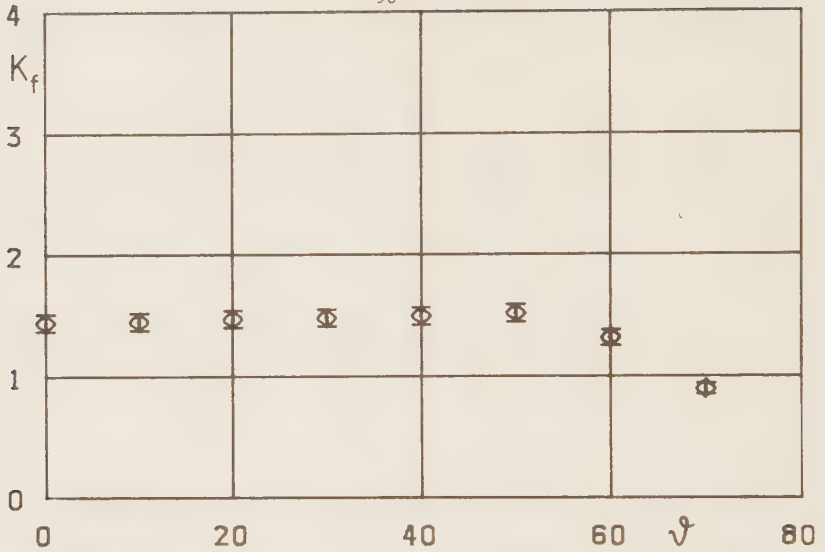


Abb.8.16 Gemessene Konzentration für direkte Strahlung in Abhängigkeit vom Einfallswinkel φ . $e_1=2,52\text{eV}$ (491nm), $cf=16\text{mg/m}^2$.

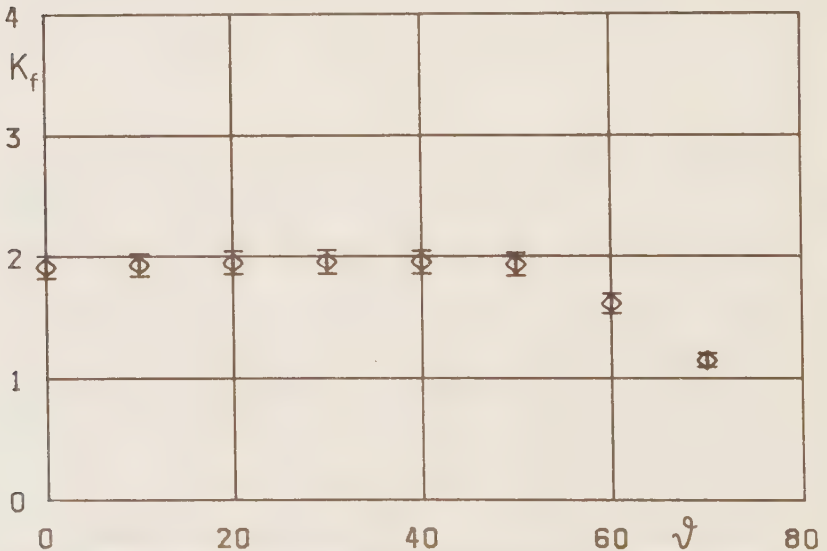


Abb.8.17 Gemessene Konzentration für direkte Strahlung in Abhängigkeit vom Einfallswinkel φ . $e_1=2,52\text{eV}$ (491nm), $cf=32\text{mg/m}^2$.

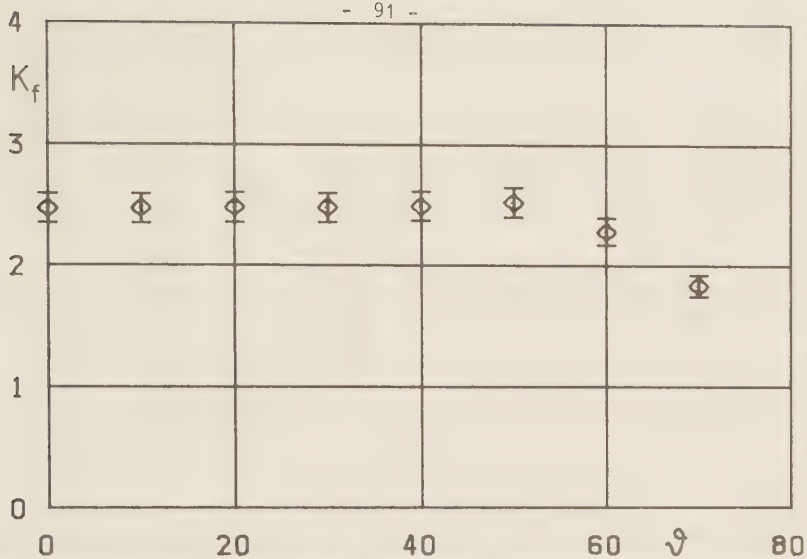


Abb.8.18 Gemessene Konzentration für direkte Strahlung in Abhängigkeit vom Einfallswinkel ϑ . $e_1=2,52\text{eV}$ (491nm), $cf=64\text{mg/m}^2$.

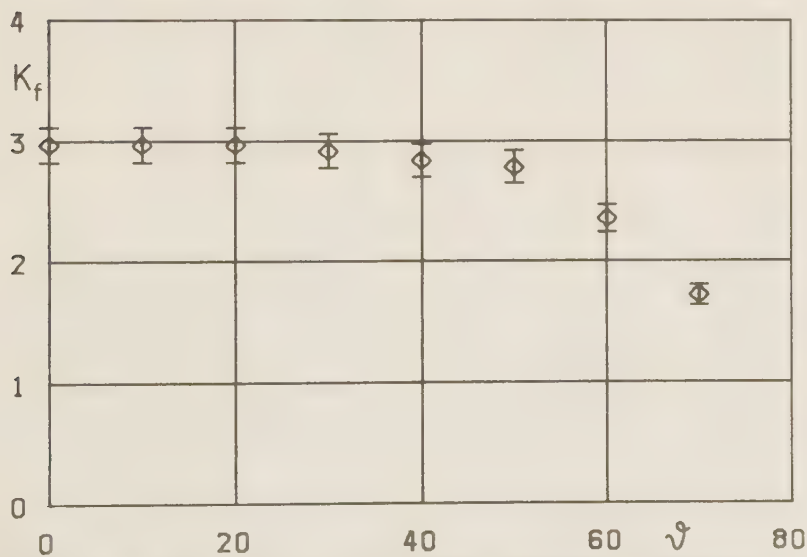


Abb.8.19 Gemessene Konzentration für direkte Strahlung in Abhängigkeit vom Einfallswinkel ϑ . $e_1=2,52\text{eV}$ (491nm), $cf=128\text{mg/m}^2$.

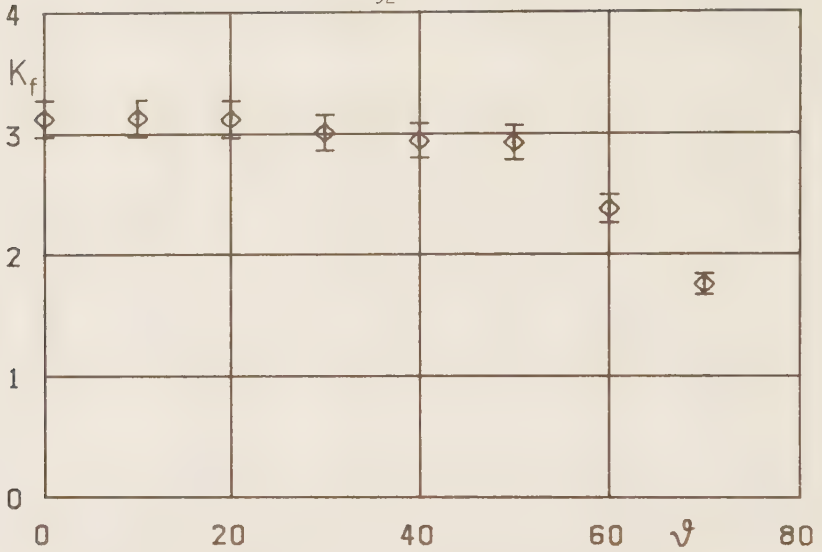


Abb.8.20 Gemessene Konzentration für direkte Strahlung in Abhängigkeit vom Einfallswinkel ϑ . $e_1=2,52\text{eV}$ (491nm), $cf=256\text{mg/m}^2$.

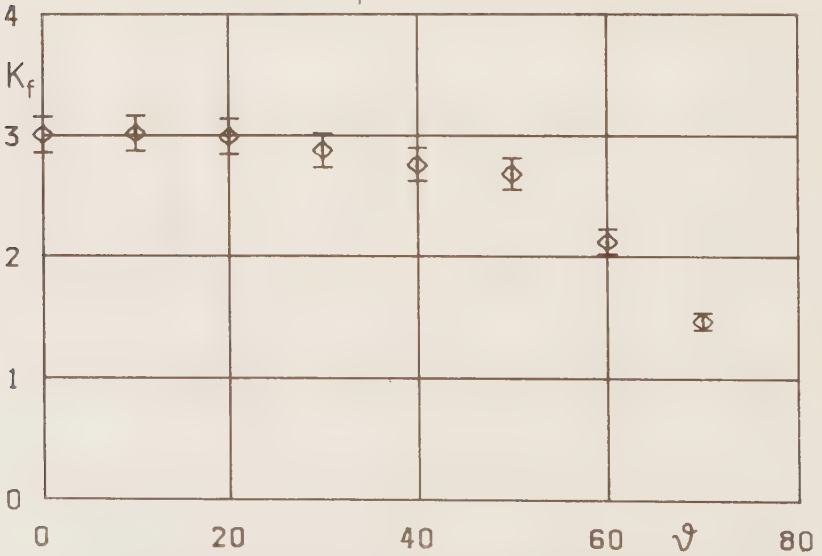


Abb.8.21 Gemessene Konzentration für direkte Strahlung in Abhängigkeit vom Einfallswinkel ϑ . $e_1=2,52\text{eV}$ (491nm), $cf=500\text{mg/m}^2$.

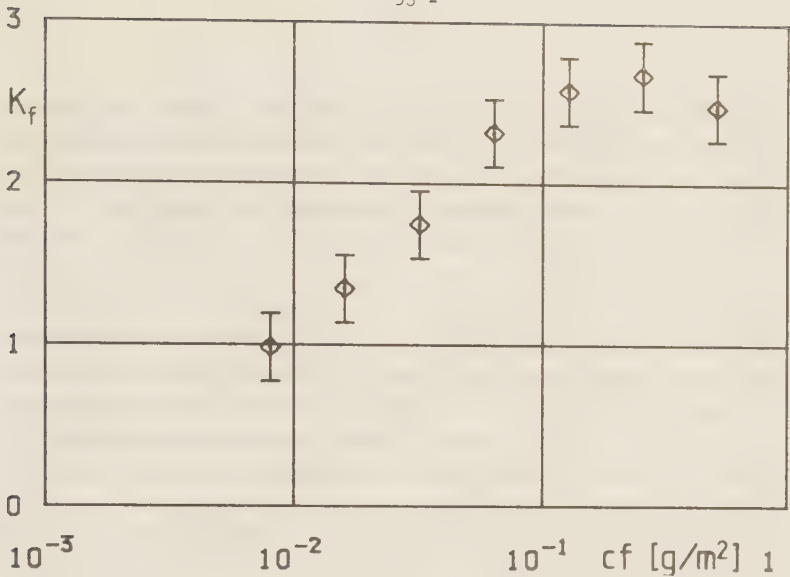


Abb. 8.22 Konzentration diffuser Strahlung in Abhängigkeit vom Farbstoffgehalt cf in g/m^2 für eine Photonenergie $e_1=2,52\text{eV}$ (491nm), berechnet aus der gemessenen Konzentration in Abhängigkeit vom Einfallswinkel.

Man sieht, daß die maximale Konzentration zwar geringer ist als bei einer Photonenergie von $2,29\text{eV}$, aber sie bleibt bis zu hohen Einfallswinkeln nahezu konstant. Man erkennt auch hier einen leichten Anstieg der Konzentration mit steigendem Einfallswinkel aufgrund des verlängerten Weges insbesondere bei niedrigen Farbstoffgehalten. Auch diese Kurven wurden über den Richtungsbereich integriert, um die zu erwartende Konzentration diffuser Strahlung der selben Photonenergie zu berechnen. Abb. 8.22 zeigt das Ergebnis.

Man sieht, daß die Konzentration diffuser Strahlung für $e_1=2,52\text{eV}$ näher an der Konzentration direkter, senkrecht einfallender Strahlung liegt, als für eine Photonenergie von $2,29\text{eV}$. Die maximale Konzentration ist geringfügig höher und wird bei deutlich höherem Farbstoffgehalt erreicht.

halt erreicht. Dies liegt an der geringeren Absorptivität von Rhodamin B für Photonen der Energie 2,52eV im Vergleich zu Photonen der Energie 2,29eV. Die gesamte Absorption der einfallenden Strahlung bei maximaler Konzentration diffuser Strahlung ist jedoch für $e_1=2,29\text{eV}$ und für $e_1=2,52\text{eV}$ in etwa gleich: ca.70% bei einfachem, ca.90% bei doppeltem Durchgang.

Es erscheint vernünftig, einen Farbstoffgehalt zu wählen, bei dem der Anteil an nichtabsorbierter einfallender Strahlung etwa eine Größenordnung unter der einfallenden Strahlung selbst liegt. Ein höherer Farbstoffgehalt erhöht die Verluste ohne die Absorption noch nennenswert erhöhen zu können. Bei niedrigerem Farbstoffgehalt nimmt die Absorption bereits merklich ab. Eine Auslegung auf etwa 80% Absorption der einfallenden Strahlung wurde bereits von Shurcliff empfohlen /79/, wobei die Möglichkeit des doppelten Durchgangs nicht genutzt wurde.

8.3.3 Gemessene Konzentration mit diffuser Einstrahlung

Um die Konzentration diffuser Strahlung, wie sie im vorigen Kapitel aus den mit direkter Strahlung gemessenen Werten berechnet wurde, auch experimentell nachzuprüfen, wurde eine Milchglasscheibe der Dimension 200mmx200mm als Diffusor benützt. Diese wurde auf der Vorderseite des Konzentrators direkt auf den Rahmen aufgebracht. Der Abstand zum Filter war 10mm. Es ist sehr schwierig, diffuse Strahlung zu erzeugen, ohne die Bestrahlungsstärke zu stark zu verringern. Mit dem Sensor PH1 wurde die Homogenität der Strahlung hinter dem Diffusor geprüft. Es ergaben sich Abweichungen in der Größenordnung von 10%, wobei die Meßgenauigkeit wegen einer geringeren Empfindlichkeit der Faser auch bei hohen Einfallswinkeln gering ist. Es wurde auch das Verhältnis der transmittierten zur zurückgestreuten Bestrahlungsstärke auf diese Weise gemessen. Daraus läßt sich unter der Annahme vernachlässigbarer Absorption die Transmission τ des Diffusors ermitteln. Es ergab sich :

$$\tau=0,44\pm0,01$$

(8.1')

Im Laufe der Messungen zeigte sich, daß die Bestrahlungsstärke auf den Konzentrator nicht aus der Bestrahlungsstärke der direkten einfallenden Strahlung und der Transmission des Diffusors allein berechnet werden kann. Die vom Konzentrator reflektierte Strahlung wird (zu etwa 56%) vom Diffusor zurück auf den Konzentrator gestreut, wodurch sich die Bestrahlungsstärke, die der Konzentrator "sieht", erhöht. Dieser Effekt ist abhängig vom Farbstoffgehalt und von der verwendeten Photonenergie. Um die tatsächlich auf den Konzentrator einfallende diffuse Bestrahlungsstärke zu messen, wurde eine kleine flache Photozelle (PH3) direkt auf dem vorderen Filter befestigt. Dieser Sensor ist tatsächlich nahezu für alle Richtungen gleich empfindlich, wie Abb. 8.23 zeigt

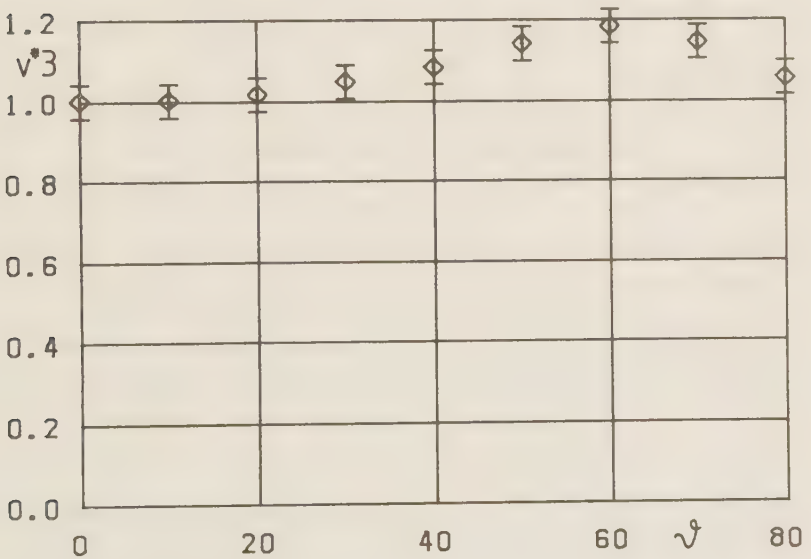


Abb.8.23 Empfindlichkeit des Sensors PH3 in Abhängigkeit vom Einfallswinkel φ bezogen auf die Empfindlichkeit für senkrechte Strahlung ($v \cdot 3$).

Eine geringfügige Erhöhung der Empfindlichkeit mit dem Einfallswinkel bis etwa 60° dürfte auf Strahlung, die über die Seitenflächen der Photozelle einfällt, zurückzuführen sein. Mit Hilfe dieser Photozelle wurde unter der Berücksichtigung ihrer Richtungscharakteristik und unter der Annahme, die Strahlung sei isotrop, die Transmission des Diffusors direkt gemessen. Es ergab sich ein Wert von $0,41 \pm 0,05$. Dieser Wert stimmt gut mit dem auf andere Weise gewonnenen Wert überein (siehe Gl. (8.1)).

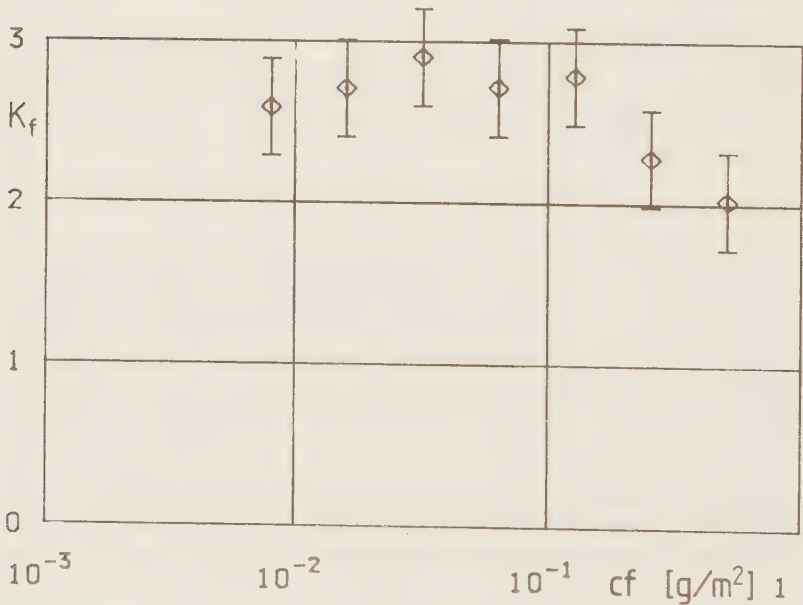


Abb. 8.24 Gemessene Konzentration diffuser Strahlung in Abhängigkeit vom Farbstoffgehalt cf in g/m^2 , $e_1 = 2,29\text{eV}$ (539nm).

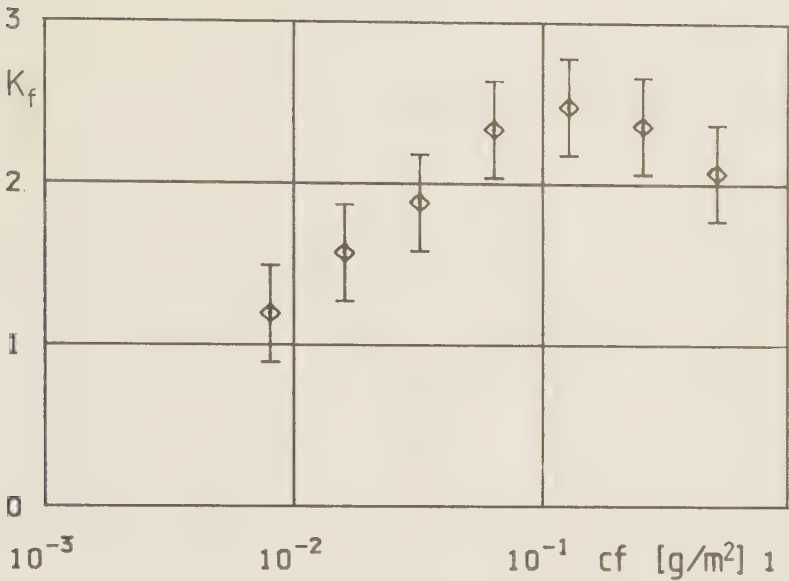


Abb. 8.25 Gemessene Konzentration diffuser Strahlung in Abhängigkeit vom Farbstoffgehalt cf in g/m^2 , $e_1=2,52\text{eV}$ (491nm).

Da keine Herstellerangaben zur Photozelle PH3 zur Verfügung standen, und diese außerdem nicht in der Mitte der Eingangsfläche des Konzentrators angebracht wurde, um die Konzentrationsmessungen nicht zu stören, wurde dieser Sensor nicht direkt benutzt um die diffuse Bestrahlungsstärke zu bestimmen, sondern nur um die effektive Transmission des Diffusors zu messen. Die Bestrahlungsstärke wurde dann mit Hilfe von PH2 berechnet.

Damit wurde die Konzentration bei diffuser Einstrahlung in Abhängigkeit vom Farbstoffgehalt cf gemessen, sowohl bei einer Photonenergie von $2,29\text{eV}$, als auch bei einer Photonenergie von $2,52\text{eV}$. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8.24 bzw. 8.25 dargestellt. Die Werte stimmen innerhalb des Fehlers größtenteils überein mit der Konzentration diffuser Strahlung, wie sie aus den Messungen mit direkter Strahlung berechnet wurde (Abb. 8.15 bzw. 8.22).

8.4 Messungen am Fluoreszenzkonzentrador mit Totalreflexion und selektiven Spiegeln

Zuerst wurde ein Fluoreszenzkonzentrador mit Totalreflexion (siehe Kap. 7.3), der auf demselben Farbstoff (Rhodamin B) basiert, vermessen. Die äußere Form wurde in Übereinstimmung mit dem Versuchsaufbau auf 170mm x170mm festgelegt. Die Dicke war mit 3mm vorgegeben. Dies ergibt einen geometrischen Konzentrationsfaktor von 13. Der gemessene Konzentrationsfaktor für direkte Strahlung in Abhängigkeit vom Einfallswinkel für Photonen von 2,29eV und 2,52eV ist in Abb. 8.26 bzw. 8.27 dargestellt. Daraus läßt sich die Konzentration für diffuse Strahlung berechnen. Es ergibt sich $K_f = 4,31 \pm 0,4$ für $e_1 = 2,52\text{eV}$ bzw. $K_f = 5,30 \pm 0,4$ für $e_1 = 2,29\text{eV}$. Die Konzentration wurde auch für diffuse Einstrahlung gemessen. Das Ergebnis ist $K_f = 3,90 \pm 0,4$ für $e_1 = 2,52\text{eV}$ bzw. $K_f = 4,28 \pm 0,4$ für $e_1 = 2,29\text{eV}$. Anschließend wurde die PMMA-

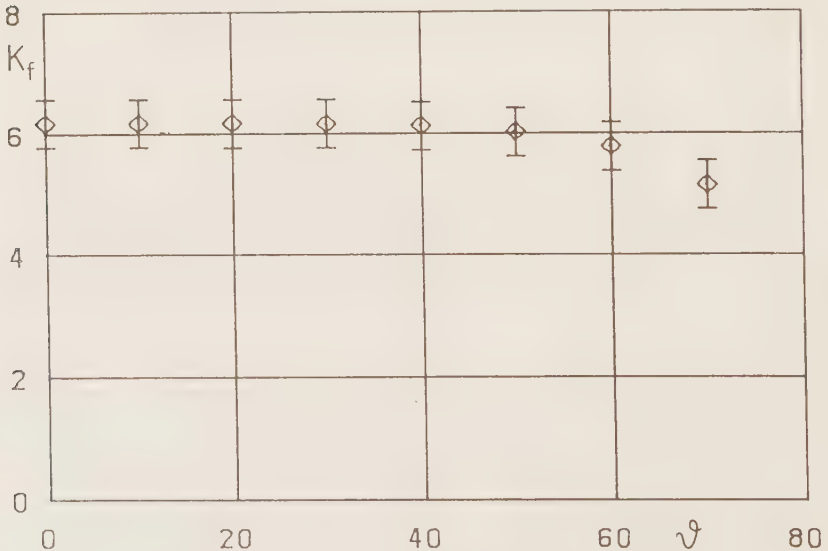


Abb.8.26. Konzentration K_f in Abhängigkeit vom Einfallswinkel ϑ für einen Fluoreszenzkonzentrador mit Totalreflexion. $e_1 = 2,29\text{eV}$

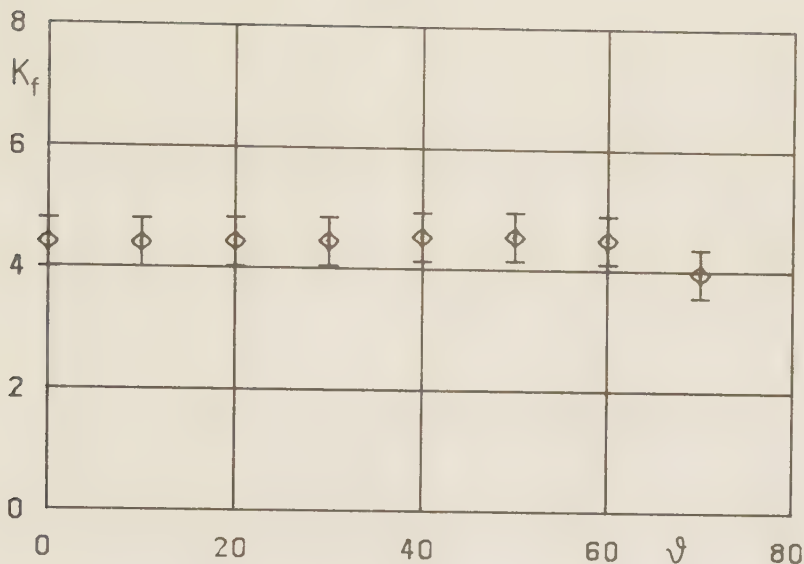


Abb.8.27. Konzentration K_f in Abhängigkeit vom Einfallswinkel ψ für einen Fluoreszenzkonzentrator mit Totalreflexion. $e_1=2,52\text{eV}$

Platte von beiden Seiten mit den Interferenzspiegeln SV und SR abgedeckt und die Konzentration erneut gemessen. Abb. 8.28 und 8.29 zeigen die Konzentration in Abhängigkeit vom Einfallswinkel für den Konzentrator mit Totalreflexion und Interferenzspiegel. Man sieht, daß für die Photonenergie $e_1=2,29\text{ eV}$ die Konzentration zwar für kleine Einfallswinkel wesentlich besser ist als ohne Interferenzspiegel, für große Einfallswinkel dreht sich aber dieses Verhältnis aufgrund der Verschiebung der Filterkante um (siehe Abb. 8.8). Dementsprechend ist die Konzentration für diffuse Strahlung nicht höher als ohne Interferenzfilter. Das daraus berechnete Konzentrationsverhältnis für diffuse Strahlung ist $K_f=5,80\pm0,5$ für $e_1=2,52\text{eV}$ bzw. $K_f=3,93\pm0,5$ für $e_1=2,29\text{eV}$. Die Konzentration wurde auch mit Hilfe des Diffusors direkt gemessen. Das Ergebnis ist $K_f=5,22\pm0,5$ für

$e_1=2,52\text{eV}$ bzw. $K_f=3,82\pm 0,5$ für $e_1=2,29\text{eV}$. Für die Photonenergie $2,52\text{eV}$ ist die Konzentration bei direkter Strahlung praktisch für alle Einfallswinkel gut 20% höher als ohne Spiegel. Entsprechend ist auch die Konzentration diffuser Strahlung etwa um diesen Faktor höher. Dies gilt sowohl für die berechneten Werte als auch für die direkt gemessenen. Da sich der geometrische Konzentrationsfaktor nicht verändert hat, betrifft die Verbesserung sowohl das Konzentrationsverhältnis als auch den Wirkungsgrad.

In der hier verwendeten Anordnung entstehen Verluste durch Fresnel-Reflexion, da die einfallende Strahlung drei Trennflächen Luft-Festkörper passieren muß. Für praktische Anwendungen empfiehlt es sich deshalb, die selektive Schicht nach Möglichkeit direkt auf die PMMA-Matrix aufzubringen. In diesem Fall entfallen zwei Übergänge Luft-Glas,

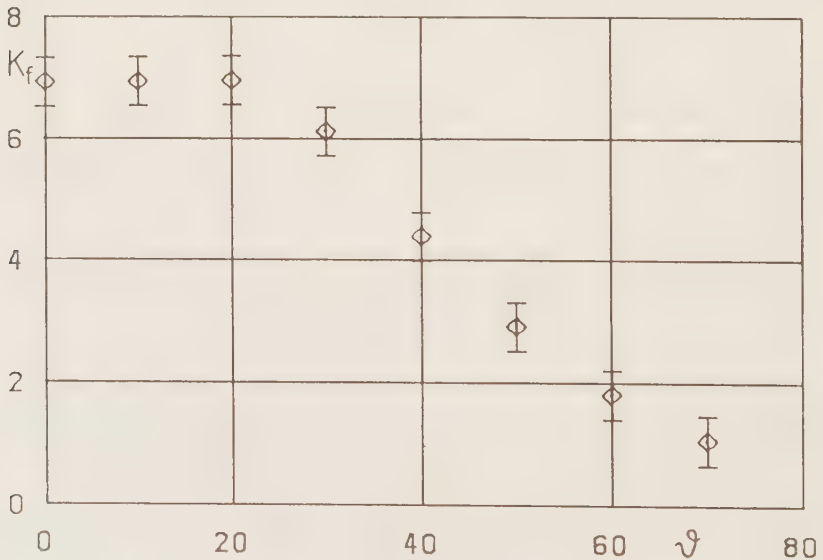


Abb.8.28. Konzentration K_f in Abhängigkeit vom Einfallswinkel φ für einen Fluoreszenzkonzentrador mit Totalreflexion und selektiven Spiegeln. $e_1=2,29\text{eV}$ (539nm)

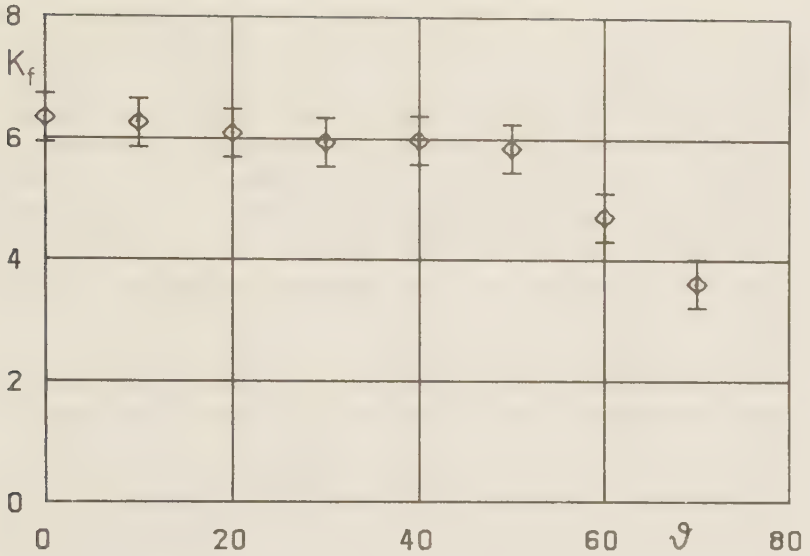


Abb.8.29. Konzentration K_f in Abhängigkeit vom Einfallswinkel φ für einen Fluoreszenzkonzentrator mit Totalreflexion und selektiven Spiegeln. $e_f=2,52\text{eV}$ (491nm)

an denen jeweils etwa 4% Fresnel-Reflexion stattfindet. Deshalb ist zu erwarten, daß durch eine direkt auf die PMMA-Matrix aufgebrachte selektive Reflexionsschicht die Verbesserungen um 8% absolut höher sind, als sie hier gemessen wurden.

8.5. Meßfehler

Eine genaue Angabe der Fehler, mit denen die in diesen Kapiteln vorgestellten Meßwerte behaftet sind, ist sehr schwierig. Andererseits ist für die daraus gewonnenen Aussagen eine hohe Genauigkeit nicht essentiell. Die in den Abbildungen angegebenen Fehler betragen etwa 4% vom

Maximalwert. Sie beziehen sich nur auf die empirisch beobachtete Reproduzierbarkeit innerhalb von kurzer Zeit. Verursacht werden diese Fehler im wesentlichen durch Verstärkerrauschen. Hinzu kommen noch systematische Fehler. Der wichtigste ist mit der Beschaffenheit der Eintrittsfläche des Lichtleiters verbunden. Diese verschlechtert sich mit der Zeit durch eindringenden Farbstoff, Verschmutzungen, Verkratzen etc., so daß sich die Empfindlichkeit des Sensors PH1 ändert und damit auch der Wert des Eichfaktors V2, der in alle Messungen eingeht. Jede Neupräparation der Oberfläche, durch möglichst sauberes Abschneiden mit einer Rasierklinge, bewirkt eine deutliche Veränderung von V2 (im Extremfall wurde eine Halbierung beobachtet). Im Gegensatz dazu sind die anderen Eichfaktoren V1, V3, V4 sehr gut reproduzierbar. Durch mehrfache Messungen wurde festgestellt, daß sich die Empfindlichkeit von PH2 vor allem dann ändert, wenn der Sensor ausgebaut wird und daß der gemessene Wert der Konzentration innerhalb von 10% reproduzierbar ist, obwohl dies für V2 nicht gilt. Bei den hier angegebenen Ergebnissen wurde vor und nach jeder Meßserie der Faktor V2 bestimmt und festgestellt, daß die Änderungen innerhalb des statistischen Fehlers lagen.

Eine weitere systematische Unsicherheit betrifft die Messungen mit diffuser Strahlung, die mit dem Milchglas erzeugt wurde. Um nicht zuviel Bestrahlungsstärke zu verlieren, wurde der Diffusor direkt vor dem Konzentrator angebracht. Dadurch wurde er aber auch stark vom Konzentrator beeinflusst. 65% der Strahlung, die den Konzentrator über die Eingangsfläche verläßt, wurde durch den Diffusor wieder zurück auf den Konzentrator gestreut. Soweit es sich dabei um Strahlung der Photonenenergie e_1 handelt, wurde dieser Effekt dadurch berücksichtigt, daß die effektive Transmission mit Hilfe der Photodiode PH3 gemessen wurde (Kap. 8.4).

Die Fluoreszenzstrahlung, die den Konzentrator in Richtung Diffusor verläßt, verursacht jedoch eine Unterbewertung der Konzentration, die nicht quantitativ erfaßt werden konnte. Besonders stark betrifft dies die Vermessung des Konzentrators mit Totalreflexion. Aus diesem Grund erscheinen die aus der Messung mit direkter Strahlung gerechneten Werte

für die Konzentration diffuser Strahlung genauer.

Eine weitere Unsicherheit betrifft die Hypothese der Isotropie der Fluoreszenzstrahlung innerhalb des Konzentrators. Diese konnte experimentell nicht nachgeprüft werden. Sollte diese Hypothese nicht erfüllt sein, ändert dies die Aussage über die Flächenkonzentration, nicht aber den Wert der optischen Konzentration innerhalb des von PH1 gesehenen Richtungsbereichs.

8.6 Vergleich der gemessenen mit den theoretisch zu erwartenden Werten

In Kap.7.4 wurde eine Abschätzung der Flächenkonzentration gegeben, die mit einem Konzentrador mit selektiven Spiegeln zu erwarten ist. Bei dem hier verwendeten Konzentrador war der geometrische Konzentrationsfaktor $G=45$. Die Reflektivität der Spiegel ist schwer anzugeben; sie hängt von der Photonenergie und dem Winkel ab, unter dem die Strahlung auftrifft (siehe Kap.8.3.1). Ein mittlerer Wert von $r=0,8$ für die den Rand erreichende Strahlung erscheint realistisch. Damit ergibt sich aus Gl. (7.3) eine zu erwartende Konzentration von etwa 4. Die gemessenen Werte der Konzentration für senkrechte Einstrahlung stimmen damit gut überein (siehe Kap.8.3.2). Die niedrigere Konzentration für diffuse Strahlung läßt sich durch die Verschiebung der Filterkante mit dem Einfallswinkel erklären. Sowohl die gemessene Konzentration diffuser Strahlung als auch die Konzentration in Abhängigkeit vom Einfallswinkel stehen damit in Einklang.

In Kap.7.5.1 wurde die maximal zu erwartende Verbesserung eines Konzentrators mit Totalreflexion und selektiven Spiegeln im Vergleich zu einem Konzentrador mit Totalreflexion allein abgeschätzt. Bei dem untersuchten Konzentrador mit Totalreflexion allein wurde eine Konzentration K_f von etwa 4 bei einem geometrischen Konzentrationsfaktor von 13 festgestellt. Nach Gl.(7.1) ergibt sich daraus ein Wirkungsgrad von etwa 0,3; der Anteil der Verluste v ist also etwa 0,7. Für die Reflektivität der Spiegel soll wieder als Schätzwert 0,8 angenommen werden.

Nach Gl.(7.6) ergibt sich daraus eine maximal zu erwartende Verbesserung um den Faktor 2. Dieser Wert muß noch reduziert werden um die Transmissivität der selektiven Spiegel. Die gemessene Verbesserung um etwa 20% (siehe Kap.8.4) steht damit in Einklang.

9. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die Frage, die am Anfang der Arbeit stand, ob diffuse Strahlung konzentriert werden kann, ist eindeutig mit ja zu beantworten. Auf theoretischem Weg wurde gezeigt, daß (obwohl einiges dagegen spricht) Konzentration von diffuser Strahlung möglich ist, wenn dabei die Photonenergie verändert wird. Unter bestimmten Bedingungen ist eine unbeschränkte Konzentration möglich. Es wurde gezeigt, daß ein strahlungsgepumpter Laser einen Konzentrator für diffuse Strahlung mit praktisch unbegrenzter Konzentration darstellt.

Im experimentellen Teil der Arbeit wurde gezeigt, wie ein Konzentrator für diffuse Strahlung aufgebaut ist und, daß damit eine Konzentration tatsächlich zu erreichen ist. Da die praktischen Probleme eines Konzentrators in den nichtidealen Materialien liegen aus denen er aufgebaut ist, können die thermodynamischen Grenzen der Konzentration nicht experimentell verifiziert werden.

Das Prinzip des im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Konzentrators wurde nicht aufgrund seiner praktischen Vorzüge gewählt. Ein Konzentrator mit Fluoreszenz und Totalreflexion ist leistungsfähiger. Die Vorzüge des Konzentrators mit Interferenzspiegeln liegen darin, daß er unmittelbar illustriert, auf welche Weise Konzentration erreicht werden kann und wo die praktischen, aber auch wo die theoretischen Grenzen liegen. Auch werden durch die Einsicht in das allgemeine Prinzip der Diffuskonzentration einige neue Möglichkeiten nahegelegt. Erfolgsversprechend erscheint die Kombination von Interferenzfilter und Totalreflexion zu sein, zumindest solange kein Durchbruch bei der Suche nach Farbstoffen mit disjunktem Absorptions- und Emissionsspektrum erreicht ist.

Man beachte, daß die Verbesserung von 20% bei festem geometrischem Konzentrationsverhältnis erzielt wurde. Das bedeutet, daß durch die Interferenzfilter gleichzeitig auch der Wirkungsgrad um den gleichen Faktor verbessert wurde. Für einen bestimmten Konzentratortyp (Laser ausgenom-

men) sind im allgemeinen die Konzentration und der Wirkungsgrad konkurrierende Größen: Je größer die Konzentration, desto kleiner der Wirkungsgrad und umgekehrt. Deshalb ist die gleichzeitige Verbesserung von Wirkungsgrad und Konzentration ein wichtigerer Effekt, als die Zahl 20% zunächst vermuten läßt. Man stelle sich vor, daß bei gegebener solarer Bestrahlungsstärke für eine bestimmte Anwendung mit Hilfe eines Konzentrators eine bestimmte Strahlungsleistung von einer gegebenen Bestrahlungsstärke erzeugt werden soll. Geht man nun von einem Konzentrador mit Totalreflexion über zu einem Konzentrador mit Totalreflexion und selektiven Spiegeln, so kann man dafür die Fläche des Konzentrators reduzieren, und zwar im allgemeinen um wesentlich mehr als 20%.

Der Farbstoff liegt notwendigerweise in einer festen oder flüssigen Matrix im Konzentrador vor. Transparente flüssige oder feste Stoffe haben in der Regel einen Brechungsindex in der Größenordnung 1,3 bis 1,5, so daß der Richtungsbereich des Halbraumes um einen Faktor 1,7 bis 2,2 höher ist als in Luft. Das erhöht die tatsächliche Flächenkonzentration um den gleichen Faktor, wenn der Empfänger der Strahlung (z.B. eine Photozelle) optisch direkt an die Matrix gekoppelt wird und selbst keinen geringeren Brechungsindex als die Matrix besitzt (siehe Kap. 3.2).

Ein anderer Faktor, der in Kapitel 3 diskutiert, bei den Messungen jedoch nicht berücksichtigt wurde, ist die Energiekonzentration K_e . Der Grund ist der, daß bei den Messungen die spektrale Strahldichte immer so gering war, daß die Wiensche Näherung gilt, d.h. daß der Konzentrador linear ist. Die spektrale Breite der einfallenden Strahlung spielt ebensowenig eine Rolle wie die der konzentrierten Strahlung, solange sie kleiner als die Breite des Absorptionsspektrums ist. Andererseits ist die spektrale Breite der Fluoreszenzstrahlung durch Reabsorption geringer, umso mehr, je höher der geometrische Konzentrationsfaktor ist. Deshalb ist die erreichbare optische Konzentration höher als die gemessene Flächenkonzentration. Die in Kapitel 8 angegebenen Konzentrationsfaktoren beziehen sich auf die Flächenkonzentration in Luft. In Ethanol ($n=1,34$) sollte die Flächenkonzentration um den Faktor 1,8 höher sein.

Quellenverzeichnis

1. G.Kirchhoff: Über das Verhältnis zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht. Ann.d.Phys. 19, 275-301 (1860)
2. W.Wien: Ueber die Energieverteilung im Emissionsspectrum eines schwarzen Körpers. Ann.d.Phys. 58, 662-669 (1896)
3. M.Planck: Über irreversible Strahlungsvorgänge. Ann.d.Phys. 1, 69-122 (1900)
4. M.Planck: Über irreversible Strahlungsvorgänge (Nachtrag). Ann.d. Phys. 6, 818-831 (1901)
5. M.Planck: Entropie und Temperatur strahlender Wärme. Ann.d.Phys. 1, 719-737 (1900)
6. M.Planck: Über die Natur des weissen Lichtes. Ann.d.Phys. 7, 390-400 (1902)
7. M.Planck: Über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum. Ann.d.Phys. 4, 553-563 (1901)
8. M.von Laue: Zur Thermodynamik der Interferenzerscheinungen. Ann.d. Phys. 20, 365-378 (1906)
9. M.von Laue: Die Entropie von partiell kohärenten Strahlenbündeln. Ann.d.Phys. 23, 1-43 (1907)
10. M.von Laue: Zur Thermodynamik der Gitterbeugung. Ann.d.Phys. 30, 225-239 (1909)
11. M.von Laue: Zur Thermodynamik der Beugung. Ann.d.Phys. 31, 547-558 (1910)

12. M.von Laue: Die Freiheitsgrade von Strahlenbündeln. Ann.d.Phys. 44, 1197-1212 (1914)
13. J.H.Jeans: On the Partition of Energy between Matter and AEther. Phil.Mag. 10, 91-98 (1905)
14. P.Pringsheim: Zwei Bemerkungen über den Unterschied von Lumineszenz- und Temperaturstrahlung. Zs.f.Phys. 57, 739-746 (1929)
15. W.T.Welford and R.Winston: The Optics of Nonimaging Concentrators. Academic Press, New York, 1978, Sec.3, pp 11-14
16. R.Winston and W.T.Welford: Geometrical Vector Flux and some New Nonimaging Concentrators. J.Opt.Soc.Am.69, 532-536 (1979)
17. L.D.Landau und E.M.Lifshitz: Bd.5 Statistische Physik Kap.5 §60 4.Auflage Akademie Verlag Berlin 1975
18. A.T.Young, persönliche Mitteilung
19. P.T.Landsberg and G.Tonge: Thermodynamics of the Conversion of Diluted Radiation. J. Phys. A. 12, 551-562 (1979)
20. H.Ries and R.Sizmann: Optimum Conversion of Radiant Energy to Work. Proc. 4th Int. Conf. on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Hebrew University of Jerusalem, 8.-13.Aug. 1982
21. R.T.Ross: Thermodynamic Limitations on the Conversion of Radiant Energy to Work. J. Chem. Phys. 45, 1-7 (1966)
22. P.T.Landsberg: Proc. 7th Int. Conf. Photobiol. Rome (1976)
23. P.Würfel: The Chemical Potential of Radiation. J. Phys. C 15, 3967-3985 (1982)

24. D.R.Hofstadter: Gödel,Escher,Bach PartI, ChapterIII Vintage Books Edition New York Sept. 1980

25. S.Carnot: Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres a développer cette puissance. Gauthier-Villars, Paris 1878, pp 10-12

26. P.T.Landsberg: A Note on the Thermodynamics of Energy Conversion in Plants. Photochem. Photobiol. 26, 313-314 (1977)

27. P.T.Landsberg: Some maximal thermodynamic efficiencies for the conversion of blackbody radiation. J. Appl. Phys. 54, 2841-2843 (1983)

28. S.M.Jeter: Maximum Conversion Efficiency for the Utilization of Direct Solar Radiation. Solar Energy 26,231-236 (1981)

29. L.N.Bell: On the Maximum Efficiency of Transformation of Radiant Energy into Work. Soviet Phys. JETP 19, 756-759 (1964)

30. W.Shockley and H.J.Queisser: Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. J. Appl. Phys. 32, 510-519 (1961)

31. P.T.Landsberg: Photons at Non-zero Chemical Potential. J.Phys.C 14, L1025-L1027 (1981)

32. A.de Vos and H.Pauwels: On the Thermodynamic Limit of Photovoltaic Energy Conversion. Appl. Phys. 25, 119-125 (1981)

33. W.van Roosbroeck and W.Shockley: Photon-Radiative Recombination of Electrons and Holes in Germanium. Phys.Rev.94, 1558-1560 (1954)

34. R.T.Ross: Some Thermodynamics of Photochemical Systems. J.Chem. Phys.46, 4590-4593 (1966)

35. P.T.Landsberg: Nonequilibrium Kinetics of Coupled Photons and Electrons in Two-Level Systems of the Laser Type. J.Opt.Soc.Am.73, 1197-1206 (1983)
36. P.Baruch, C.Picard, and R.M.Swanson: Thermodynamic Limits to Photovoltaic Solar Energy Conversion Efficiency. 3rd Europ.Community Photoelectric Solar Energy Conversion Conf. Cannes,France,1980
37. J.R.Bolton: Solar Fuels. Science 202, 705-711 (1978)
38. J.R.Bolton: Photochemical Energy Storage-an Analysis of Limits. Proc.Third Int.Conf.on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Boulder 1980, 437-441
39. R.T.Ross: Limits on the Efficiency of Photochemical Energy Conversion. Proc.Third Int.Conf.on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Boulder 1980
40. R.T.Ross and A.J.Nozik: Efficiency of Hot-Carrier Solar Energy Converters. J.Appl.Phys.53, 3813-3818 (1982)
- 41.G.C.Dousmanis, C.W.Mueller, H.Nelson, and G.Petzinger: Evidence of Refrigerating Action by Means of Photon Emission in Semiconductor Diodes. Phys. Rev. 133 A316-A318 (1964)
42. M.Born and E.Wolf: Principles of Optics. Pergamon, New York, 1970, Sec 4.8.3
43. E.M.Purcell and R.V.Pound: A Nuclear Spin System at Negative Temperature. Phys. Rev. 81, 279-280 (1951)
44. P.T.Landsberg: Negative Temperatures. Phys.Rev.115, 518-521 (1959)
45. J.E.Geusic, E.O.Schulz-Du Bois, and H.E.D.Scovil: Quantum Equivalent of the Carnot Cycle. Phys. Rev. 156, 343-351 (1966)

46. E.Yablonovitch: Thermodynamics of the Fluorescent Planar Concentrator. J.Opt.Soc.Am.70, 1362-1363 (1980)
47. H.Ries: Thermodynamic Limitations of the Concentration of Electromagnetic Radiation. J.Opt.Soc.Am.72, 380-385 (1981)
48. P.Pringsheim: Fluorescence and Phosphorescence. Sec. A.2, p.3. Interscience, New York 1949
49. S.I.Vavilov: Photoluminescence and Thermodynamics. J. Phys. (Moscow) 10, 499-501 (1946)
50. L.Landau: On the Thermodynamics of Photoluminescence. J.Phys. (Moscow) 10, 503-506 (1946)
51. P.C.Fletcher and D.L.Weismann: Circulators for Optical Radar Systems. Appl. Opt. 4, 867-873 (1965)
52. W.Ribbens, D.Stodolsky and D.Gilepsie: An Optical Circulator Using Quarter-Wave Plates. Appl. Opt. 6, 581-582 (1967)
53. W.B.Ribbens: An Optical Circulator. Appl.Opt.4, 1037-1038 (1965)
54. C.B.Crumly: Comment on Optical Circulators. Appl.Opt.6, 1277 (1967)
55. W.B.Ribbens: Author's Reply to Comment on Optical Circulators. Appl.Opt. 6; 1277 (1967)
56. H.Ries: Complete and Reversible Absorption of Radiation. Appl. Phys.B 32, 153-156 (1983)
57. M.A.Weinstein: Thermodynamic Limitation on the Conversion of Heat into Light. J. Opt. Soc. Am. 50, 597-602 (1960)

58. P.T.Landsberg and D.A.Evans: Thermodynamic Limits for Some Light-Producing Devices. Phys. Rev. 166, 242-246 (1968)
59. Yu.P.Chukova: The Region of Thermodynamic Admissibility of Light Efficiencies Larger than Unity. Sov. Phys.-JETP 41, 613-616 (1975)
60. L.D.Landau und E.M.Lifshitz: Bd.1 Mechanik Kap.5 §46 9.Auflage Akademie Verlag Berlin 1976
61. G.B.Marion: Classical Dynamics of Particles and Systems. Sec.9.14 Academic Press, New York 1965
62. S.van der Meer: Stochastic Damping of Betatron Oscillations in the ISR. CERN/ISR-P0/72-31 (1972)
63. S.Weinberg: The Decay of the Proton. Scientific American 244, No6, 52-63 (1981)
64. S.Weinberg: Barion and Lepton Nonconserving Processes. Phys.Rev. Lett. 43, 1566-1570 (1979)
65. S.Weinberg: Varieties of Barion and Lepton Nonconservation. Phys. Rev.D 22, 1694-1700 (1980)
66. S.W.Hawking: Particle Creation by Black Holes. Commun.Math.Phys.43, 199-220 (1975)
67. D.N.Page: Particle Emission Rates from a Black Hole: Massless Particles from an Uncharged, Nonrotating Hole. Phys.Rev.D 13, 198-206 (1976)
68. D.C.White, B.D.Wedlock and J.Blair: Recent Advance in Thermal Energy Conversion. Proc.5th Ann.Power Sources Conf. Atlantic City N.J. 125-132 (1961)

69. B.D.Wedlock: Thermo-Photo-Voltaic Energy Conversion. Proc. IEEE, 694-698 (1963)
70. R.M.Swanson: A Proposed Thermophotovoltaic Solar Energy Conversion System. Proc. IEEE, Vol.67 No.3, 446-447 (1979)
71. A.M.Vasil'ev: Thermophotovoltaic Conversion Efficiency. Moscow Transl.from Teplofizika Vysokih Temperatur 5, 354-360 (1967)
72. A.M.Vasil'ev, T.M.Golovner, A.P.Landsman, and N.S.Lidorenko: Optical Characteristics of Silicon Photocells and the Efficiency of a Thermophotovoltaic Converter. Moscow Transl.from Teplofizika Vysokih Temperatur 5, 1079-1086 (1967)
73. F.Demichelis and E.Minetti-Mezzetti: A Solar Thermophotovoltaic Converter. Solar Cells 1, 395-403 (1979/80)
74. F.Demichelis, E.Minetti-Mezzetti, M.Agnello, and E.Tresso: Evaluation of Thermophotovoltaic Efficiency. J.Appl.Phys.53, 9098-9104 (1982)
75. P.Würfel and W.Ruppel: Upper Limit of Thermophotovoltaic Solar Energy Conversion. IEEE Trans. Electron. Devices ED-27, 745-750 (1980)
76. J.L.Duomarco and R.Kaplow: Theoretical Estimations of the Efficiency of Thermophotovoltaic Systems Using High-Intensity Silicon Solar Cells. Solar Energy 32, 33-40 (1984)
77. R.L.Bell: Concentration Ratio and Efficiency in Thermophotovoltaics. Solar Energy 23, 203-210 (1979)
78. W.Spirkl and H.Ries: Solar Thermophotovoltaics-an Assessment, J. Appl. Phys. voraussichtlich März 1985
79. W.A.Shurcliff: Radiance Amplification by Multi-Stage Fluorescence System. J.Opt.Soc.Am.41, 209 (1951)

80. G.Keil: Radiance Amplification by a Fluorescence Radiation Converter. J.Appl.Phys.40, 3544-3547 (1969)
81. A.Goetzberger and W.Greubel: Solar energy conversion with fluorescent collectors. Appl.Phys.14, 123-139 (1977)
82. A.Goetzberger: Fluorescent Solar Collectors: Operating Conditions with Diffuse Light. Appl.Phys.16, 399-404 (1978)
83. A.Goetzberger and V.Wittwer: Fluorescent Collector-Concentrators: A Review. Solar Cells 4, 3-23 (1981)
84. V.Wittwer, K.Heidler, A.Zastrow, A.Goetzberger: Efficiency and Stability of Experimental Fluorescent Planar Concentrator (FPC). Proc.14th Photovoltaic Specialists' Conf., San Diego,CA, Jan.7-10 1980, IEEE,New York 760 (1980)
85. K.Heidler: Efficiency and Concentration Measurements of Fluorescent Solar Concentrators Using a Xenon Measurement System. Appl.Opt.20, 773-777 (1981)
86. A.Zastrow: Physikalische Analyse der Energieverlustmechanismen im Fluoreszenzkollektor. Dissertation, Fakultät für Physik Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 1981
87. W.H.Weber and J.Lambe: Luminescent Greenhouse Collector for Solar Radiation. Appl.Opt. 15, 2299-2300 (1976)
88. J.A.Levitt and W.H.Weber: Materials for Luminescent Greenhouse Collectors. Appl.Opt.16, 2684-2689 (1977)
89. J.S.Batchelder, A.H.Zewail, and T.Cole: Luminescent Solar Concentrators. 1:Theory of Operation and Techniques for Performance Evaluation. Appl.Opt.18, 3090-3110 (1979)

90. J.S.Batchelder, A.H.Zewail, and T.Cole: Luminescent Solar Concentrators. 2:Experimental and Theoretical Analysis of their Possible Efficiencies. Appl.Opt.20, 3733-3754 (1981)
91. A.Filloux, J.Mugnier, J.Bourson and B.Valeur: Fluorescent Solar Concentrators Using Liquid Solutions. Revue Phys.Appl.18, 273-279 (1983)
92. A.M.Hermann: Luminescent Solar Concentrators-a Review. Solar Energy 29, 323-329 (1982)
93. R.W.Olson, R.F.Loring, and M.D.Fayer: Luminescent Solar Concentrators and the Reabsorption Problem. Appl.Opt.20, 2934-2940 (1981)
94. R.E.Sah, G.Baur and H.Kelker: Influence of the Solvent Matrix on the Overlapping of the Absorption and Emission Bands of Solute Fluorescent Dyes. Appl.Phys.23, 369-372 (1980)
95. M.G.A.Bernard and G.Durauffourg: Laser Conditions in Semiconductors, Phys. Stat. Sol. 1, 699-703, (1961)
96. C.G.Young: A Sun-Pumped cw One-Watt Laser, Appl.Opt. 5, 993-997, (1966)
97. C.B.Roxlo and E.Yablonovitch: Thermodynamics of Daylight Pumped Lasers, 26th WEH-Seminar on Thermodynamics of the Energy Conversion of Light, Bad-Hoñef May 17-18, (1983)
98. C.H.Henry, R.A.Logan, and F.R.Merritt: Measurement of gain and absorption spectra in AlGaAs buried heterostructure lasers, J.Appl. Phys. 51, 3042-3050, (1980)
99. W.Spirkl: Elektronische Lichtmessung mit Lichtleitern, F2-Praktikum LMU München, WS 1983-84

100. D.Rupprecht: Absorptionsverluste in Fluoreszenzkollektoren, F2-Praktikum LMU München, SS 1980

Dank

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Sizmann für das interessante Thema danken, sowie für viele fruchtbare Gespräche, die diese Arbeit geprägt haben.

Allen Freunden und Kollegen im Institut möchte ich für die offene Atmosphäre und das gute Arbeitsklima danken, sowie für ihre Diskussionsfreudigkeit und viele gute Ideen.

Gerti Tukanits-Stolz danke ich für die zuverlässige Erledigung der Schreiarbeiten. Roland Stolz sei gedankt für die Großzügigkeit, seinen Rechner incl. Textsystem und Drucker zur Verfügung zu stellen.

Last not least möchte ich Winfried Denk, Hilde Lemmer und Alike Panou für ihre Hilfe beim Anfertigen der Abbildungen und für die moralische Unterstützung danken.

Lebenslauf

Am 9. August 1952 wurde ich in Temeschburg (Rumänien) geboren. Meine Eltern sind Ries Lydia, geb. Naschitz und Ries Walter, beide Ärzte. Von 1959 an besuchte ich die Volksschule und anschließend das Diaconovici Loga Gymnasium in Temeschburg. Zusammen mit meinen Eltern übersiedelte ich im Mai 1970 in die Bundesrepublik. Dabei wechselte ich an das Finsterwalder Gymnasium Rosenheim, das ich 1972 mit dem Abitur beendete. Beginnend mit dem Winter-Semester 72 studierte ich Physik mit Nebenfach Mathematik an der Ludwig-Maximilians-Universität in München. Ich beendete das Studium im Dezember 1978 mit einer Diplomarbeit in theoretischer Elementarteilchen-Physik am M.P.I. für Physik und Astrophysik in München. Seither arbeite ich als wissenschaftlicher Angestellter am Lehrstuhl für Experimentalphysik bei Herrn Prof. Sizmann an der Promotion über die Konzentration diffuser Strahlung.

